Zur Kenntnis der Diazoverbindungen des p-Amidotriphenylmethans und p-Amidobenzylcyanids. Versuche zur Darstellung von Chinondiaziden.

Inaugural-Dissertation

einer

mathematischen und naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Kaiser-Wilhelms-Universität zu Straßburg

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von

Hanns Wappes

aus Speyer a. Rh.

BIBLIOTHEEK RIJKS UNIV. LEIDEN

Heidelberg

Buchdruckerei W. Klohe & C. Silber

1918.

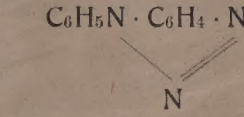
Meinen Eltern!

Es sei mir auch an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten, allzu früh verstorbenen Lehrer, Herrn Professor Dr. J. Thiele, auf dessen Anregung vorliegende Arbeit ausgeführt wurde, sowie Herrn Professor Dr. Wedekind, der in liebenswürdigster Weise das Referat über die Arbeit übernommen hatte, für das mir entgegengebrachte Interesse meinen wärmsten Dank auszusprechen.

Ebenso bin ich Herrn Geheimrat Professor Dr. Lehmann, Vorstand des hygienischen Instituts der Universität Würzburg, sowie seinen beiden Assistenten, den Herren Dr. Lang und Dr. Süßmann für ihr außerordentliches Entgegenkommen zum größten Dank verpflichtet, da es mir auf diese Weise möglich war, im Laboratorium des hygienischen Instituts zu Würzburg meine Arbeit experimentell zu fördern.

Einleitung.

Die Diazoniumsalze aus p-Amidodiphenylamin ($C_6H_5 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot N_2X$) wurden zuerst von Ikuta[1]), später von P. Jakobson[2]) untersucht. Sie unterscheiden sich durch ihre relativ große Beständigkeit und ihre intensiv gelbe Farbe von den gewöhnlichen Diazobenzolsalzen, so daß bereits von Jakobson für dieselben eine besondere Strukturformel:



vorgeschlagen wurde.

Hantzsch[3]) zieht noch eine neue, chinoïde Formel

für die genannten Diazoniumsalze in Betracht, kommt aber zu dem Ergebnis, daß diese Salze doch als echte Diazoniumsalze, $C_6H_5 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot N{=}N$, also „Anilidodiazoniumsalze" anzusprechen seien, während allerdings ein merkwürdiges Reaktionsprodukt, das bei gewöhnlichen Diazoniumsalzen nicht auftritt und nicht auftreten kann, jedenfalls dem chinoïden Typus entspricht.

Schon Ikuta[4]) erhielt beim Übergießen des gelben Diazoniumsulfates mit Kalilauge weder ein syn- noch ein anti-Diazotat, sondern eine braune Substanz, die er jedoch nicht weiter untersuchte. Hantzsch zeigte nun, daß diese in

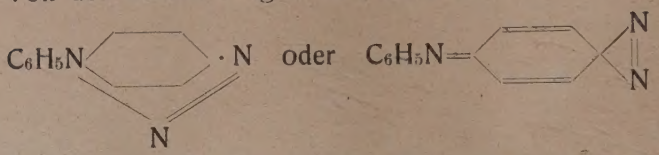
[1]) A. 243, 279. [2]) A. 287, 131. [3]) B. 35, 893. [4]) A. 243, 282.

Wasser unlösliche, explosible Verbindung als ein Anhydrid des Diazohydrats:

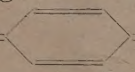
$C_6H_5 \cdot NH \cdot C_6H_4N_2OH — H_2O \longrightarrow C_6H_5N \cdot C_6H_4 \cdot N_2$

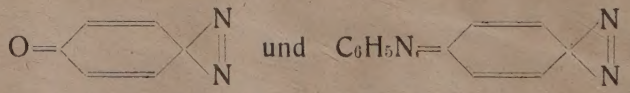
aufzufassen sei.

Von den beiden möglichen Formeln:



entscheidet er sich für letztere; dieselben verhalten sich nämlich wie die tautomeren Chinonformeln von Superoxyd- und Diketontypus. Mit demselben Rechte, mit dem man die Diketonformel vorzieht, ist auch für dies Diazoanhydrid die zweite Formel vorzuziehen, obgleich zwingende Beweise in beiden Fällen fehlen.

Entsprechend der von Wolff[1]) vorgeschlagenen und gut begründeten Formel der sog. Diazophenole  haben wir hier ein p-Diazophenol, in welchem der Sauerstoff durch Phenylimid ersetzt ist:



Der Körper würde demnach Phenylimidodiazophenol zu nennen sein. Da jedoch der Name Diazophenol die Konstitution dieser Körperklasse jetzt nicht mehr richtig wiedergibt, so schlägt Hantzsch in Anlehnung an die Namen der ihnen verwandten Chinonoxime und Chinonimide die Bezeichnung „Chinondiazide" vor. Die neue Verbindung ist demnach „Phenylimidochinondiazid".

Die Anschauung von Hantzsch, daß die Chinondiazide aus dem Diazoniumsalz durch spontane Anhydrisierung eines zuerst anzunehmenden syn-Diazohydrats[2]) entstehen, wobei der Benzolring gleichzeitig in den Chinonring übergeht, erklärt die Vorgänge in wässeriger Lösung durchaus. In vorliegender Arbeit konnte aber gezeigt werden, daß die

[1]) A. 312, 126. [2]) s. auch Hantzsch, Die Diazoverbindungen, S. 38.

Bildung von Chinondiaziden auch bei Ausschluß von Wasser mit undissoziiertem Ammoniak und starker Tertiärbase vor sich geht, eine Beobachtung, die nur durch direkte, intramolekulare Abspaltung von Säure aus dem Diazoniumsalz zu erklären ist. Nicht nur bei den hier näher untersuchten Diazoniumsalzen ist dies der Fall, sondern auch, wie qualitative Versuche ergaben, bei dem gelben Diazoniumsalz aus p-Amidodiphenylamin.

$$C_6H_5NH—C_6H_4 \cdot N{\equiv}N \cdot SO_4H \longrightarrow C_6H_5 \cdot N{=}C_6H_4{=}N_2$$

Es muß nun in aller Kürze auf die Konstitution des in den Chinondiaziden — ebenso wie in den aliphatischen Diazoverbindungen — enthaltenen endständigen Doppelstickstoffkomplexes eingegangen werden.

Die Möglichkeit, daß das Stickstoffdoppelatom anders als ringförmig an das Kohlenstoffatom gekettet sein muß, wurde bis in neuerer Zeit überhaupt nicht der Diskussion unterzogen. Zuerst hatte Curtius[1]) dem Diazoessigester die Konstitution:

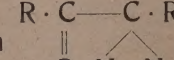
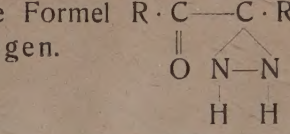
$$\begin{matrix} N \\ \| \\ N \end{matrix}\!\!>\!CH \cdot COOC_2H_5$$

gegeben und an dieser Formulierung wurde auch für das später entdeckte Diazomethan $\begin{matrix} N \\ \| \\ N \end{matrix}\!\!>\!CH_2$ [2]) und die ganze von ihm abgeleitete Körperklasse der fetten Diazoverbindungen festgehalten. Nach dieser Annahme enthalten die genannten Diazoverbindungen die Doppelbindung —N=N—, welche zur Zeit ihrer Entdeckung auch in den aromatischen Diazosalzen nach der Kekulé'schen Formulierung angenommen wurde.

Also war obige Ringformel beinahe selbstverständlich und wurde niemals angefochten.

Curtius[3]) erhielt nun durch Oxydation gewisser Hydrazone z. B. Benzylmonohydrazon ($R \cdot C{=}N_2H_2$ | $C \cdot R$ | O) mit Queck-

[1]) J. pr. Ch. 39, 110. [2]) B. 27, 1888. [3]) B. 44, 171.

silberoxyd monomolekulare, ziemlich beständige Verbindungen, die er wegen ihrer Ähnlichkeit mit den Diazofettsäureestern als Diazokörper ansprach und ihnen eine analoge Konstitution  gab. Umgekehrt schloß nun Curtius, daß die Hydrazone, aus denen diese ringförmigen Körper entstanden seien, ebenfalls ringförmig konstituiert sein müßten, erteilte ihnen die Formel  und nannte sie Hydraziverbindungen.

Somit trennte er die Hydrazone in zwei konstitutionell von einander verschiedene Klassen. Die für die Hydraziformel beigebrachten Gründe schienen Thiele[1]) nicht beweisend zu sein. Experimentelle Grundlagen für die Thielesche Annahme, daß die vermeintlichen Hydraziverbindungen echte Hydrazone seien, lieferten Staudinger und Kupfer[2]), später noch andere Autoren[3]).

Thiele formulierte die aus den Hydrazonen entstandenen Diazoverbindungen offen:

da bei diesem reversiblen Vorgang eine Umlagerung der offenen in die geschlossene Formel und umgekehrt nicht anzunehmen ist:

Diese neue Formel entspricht der Blomstrand'schen, jetzt allgemein angenommenen, Diazoniumformel für die aromatischen Diazosalze [4]).

---

[1]) B. 44, 2522. [2]) B. 44, 2197. [3]) Darapsky, B. 45, 1656, Forster und Zimmerli, Soc. 97, II. 156, Forster und Cardwell, Soc. 103, I. 801, Zerner, M. 34, II. 1609, v. Sinner, Diss. Straßburg 1916. [4]) s. Hantzsch, Die Diazoverbindungen, S. 11.

Thiele sucht das von ihm selbst[1]), dann von Forster und Cardwell[1]) ausgesprochene Bedenken gegen einen fünfwertigen Stickstoff in nicht ionisierter Verbindung durch den Hinweis auf die Nitroverbindungen zu beseitigen, in denen ja allgemein ein fünfwertiger Stickstoff angenommen wird. Zerner[2]) schlägt aus diesem Grunde eine Formulierung mit einwertigem Stickstoff vor:

$$-R{=}N{-}N\cdots$$

Da sehr viel Material zugunsten der Thiele'schen Formulierung[3]) vorliegt, so wird sie auch in vorliegender Arbeit für die Chinondiazide angewendet, nachdem sie Thiele ausdrücklich für diese Körperklasse vorgeschlagen hatte[4].)

Die offene Formel hat den Vorteil, unnötige Komplikationen durch Zurückführung der sogenannten „Hydraziverbindungen" auf echte Hydrazone zu vermeiden, sowie die Konstitution der ganzen Klasse der aliphatischen Diazoverbindungen von einem neuen, einheitlichen Gesichtspunkte aufzufassen; denn insofern man den Chinondiaziden ebenfalls die neue Formulierung:

erteilt, bilden diese gewissermaßen die Übergänge zwischen den aliphatischen und aromatischen Diazoverbindungen; denn einerseits entstehen sie aus aromatischen Diazoniumsalzen und werden andererseits ähnliche Eigenschaften wie aliphatische Diazoverbindungen zeigen müssen.

Nach Thieles Ansicht sind bekanntlich die Imide und die Stickstoffwasserstoffsäure als

$$R{-}N{=}N{\equiv}N \quad \text{und} \quad H{-}N{=}N{\equiv}N$$

auch offen zu formulieren, ebenso das Stickoxydul

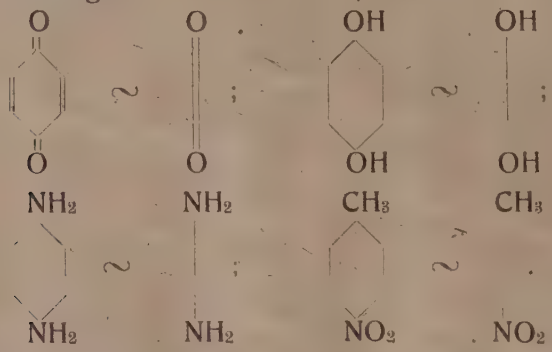
$$O{=}N{\equiv}N\ ^{5}).$$

Der von Thiele schon öfter ausgesprochene und durch viele glückliche Experimente gestützte Grundsatz, daß es

[1]) B. 44, 2522. [2]) loc. cit. [3]) Angeli, R. A. I. 20, I. 656. [4]) In neuester Zeit greifen Hantzsch und Lifschitz (B. 45, 3022) und Staudinger (B. 49, 1884) die offene Formulierung wieder an und versuchen Gründe für die alte Curtius'sche Ringformel beizubringen. [5]) Vergl. A. 296, 102 Fußnote.

keine schroffen Unterschiede zwischen aromatischen und aliphatischen Verbindungen gebe, daß sich immer wieder Übergänge werden finden lassen, dürfte ihn auch hier veranlaßt haben, ähnlich zusammengesetzten Verbindungen analoge Formeln zuzuschreiben.

Beim Vergleich gewisser aromatischer und aliphatischer, ja sogar analog konstituierter anorganischer Verbindungen läßt sich häufig die Erscheinung beobachten, daß man den Benzolkern durch eine einfache, den chinoïden Kern durch eine Doppelbindung ersetzen kann. So läßt sich z. B. nicht leugnen, daß gewiße Ähnlichkeiten bestehen zwischen Chinon, Hydrochinon, Phenylendiamin, p-Nitrotoluol einerseits und Sauerstoff, Wasserstoffsuperoxyd, Hydrazin und Nitromethan andererseits, was eine Gegenüberstellung der Formeln verdeutlichen möge:



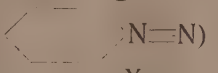
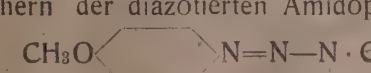
Unter diesem Gesichtspunkt möge folgende Tabelle betrachtet werden, die einstweilen nur eine Gegenüberstellung analog zu formulierender Verbindungen darstellen soll.

Ob wirklich Zusammenhänge in den Eigenschaften der parallelen Glieder beider Reihen vorhanden sind, kann erst dann entschieden werden, wenn einmal eine größere Anzahl von Chinondiaziden isoliert und näher untersucht worden ist.

Von den in der rechten Reihe der Tabelle aufgezählten Chinondiaziden sind die einfachsten, früher als Diazophenole bezeichneten Verbindungen schon lange[1]) bekannt. Die Diazophenolsalze, deren Abkömmlinge und Homologe sind

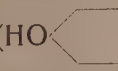
[1]) Schmidt, B. 1, 67.

$O{=}N{\equiv}N$ Stickoxydul	 (Diazophenol) Chinondiazid
$H_2C{-}N{=}N$ Diazomethan	 gesuchtes Chinondiazid
$R{-}N{=}N{=}N$ Imide	 Phenylimidochinondiazid
$(Na)HN{=}N{=}N$ Stickstoffwasserstoff-säure (Azide)	 Imidochinondiazid Chinontetrazide

eingehend studiert[1]). Hantzsch[2]) hat durch Leitfähigkeitsbestimmungen einwandfrei nachgewiesen, daß hier echte Oxydiazoniumsalze (HO ) vorliegen. Die aus diesen Salzen mittels Silberoxyd freigemachten Chinondiazide sind gelbe, kristallinische, explosive Substanzen, welche sich in Wasser und Alkohol lösen, schwer in Äther und Benzol. Nicht nur das p-Chinondiazid, sondern auch die Orthoverbindung O= ist bekannt. Mit Säuren werden die Diazophenolsalze regeneriert. Diazoamidoderivate der Diazophenolsalze sind nicht bekannt; es lassen sich solche nur aus den Äthern der diazotierten Amidophenole darstellen; z. B.:  .

Also wird aus dem einfachen Diazophenolsalz schon durch Anilin das Chinondiazid frei gemacht. Versuche von

[1]) s. Beilstein IV, 1544 (1121). [2]) B. 29, 1522.

Hantzsch[1]) Metallsalze (HO N=NOMe) der Diazophenole in reinem Zustande darzustellen, scheiterten, es trat meist lebhafte Stickstoffentwicklung ein. Oxydiazosulfonate (HO N=N · SO_3Me) konnten zwar, aber nur in einer, der stabilen anti-Form erhalten werden, ebenso die Oxydiazocyanide (HO  N=N · CN). Hantzsch kam daher zu dem Ergebnis, daß die Hydroxylgruppe in diesen Verbindungen der Bildung offener syn-Diazokörper stark entgegenwirke, indem dieselben entweder sehr leicht unter Bildung von Chinondiaziden bezw. derer Zersetzungsprodukte zerfallen oder sich spontan zu der stabilen anti-Form, wie bei den Oxydiazosulfonaten und Cyaniden isomerisieren.

Diese Reaktionen wurden deswegen besonders erwähnt, weil später darauf zurückgegriffen wird.

In der Tabelle ist den Imiden das Phenylimidochinondiazid gegenübergestellt:

R—N=N≡N . . . . . R—N= =N≡N.

Dieser Körper ist, wie eingangs schon erwähnt, von Hantszch dargestellt und analysiert worden. Von seinen Eigenschaften und Umsetzungen sind aber nur die große Zersetzlichkeit und die Reaktion mit Säuren beschrieben worden, wodurch das Diazid nicht glatt in das ursprüngliche Diazoniumsalz zurückverwandelt wird, sondern auch bei 0° eine harzige Masse liefert, die jedoch den Zersetzungsprodukten der entsprechenden Diazoniumsalze so gleicht, daß man annehmen kann, dieselben werden doch zuerst gebildet aber sehr rasch weiter verändert.

Ein dem Phenylimidochinondiazid analog zusammengesetzter Körper wurde in jüngster Zeit von Dimroth[2]) beschrieben.

Dies neue Chinondiazid $C_6H_5 \cdot CO \cdot N$= =N_2

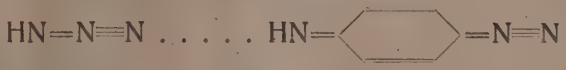
[1]) B. 29, 1527. [2]) B. 50, 1539. Morgan u. Woothon, Soc. 91, 1316.

läßt sich umkristallisieren. Mit Säuren wird das Diazoniumsalz zurückgebildet. Dieses kuppelt in alkoholischer — nicht alkalischer! — Lösung mit Naphthol und Naphthylaminchlorhydrat.

Hantzsch hatte versucht das Methylimidochinondiazid

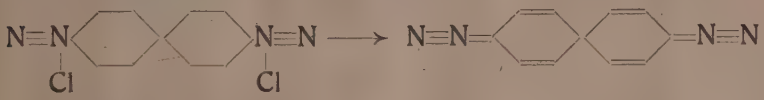
darzustellen, allerdings ohne Erfolg, da schon Methylparaphenylendiamin nicht diazotiert werden konnte.

Auf ähnliche Schwierigkeiten wird man bei der Herstellung des der Stickstoffwasserstoffsäure



gegenübergestellten Imidochinondiazids stoßen.

Es sei hier noch kurz erwähnt, daß eigene Versuche, durch Abspaltung von Chlor aus tetrazoniertem Benzidin:

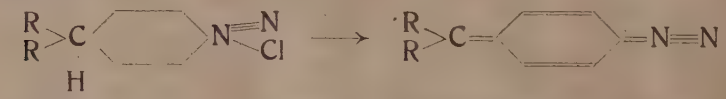


zu einem Chinontetrazid zu gelangen, nicht so verliefen, um daraus die gewünschten Schlüsse ziehen zu können.

Theoretischer Teil.

Bisher wurden nur solche Chinondiazide erwähnt und z. T. wirklich dargestellt, welche in (para- bzw. ortho-)Stellung zur =N=N-Gruppe ein Sauerstoff- oder Stickstoffatom enthielten.

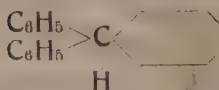
Es lag nun der Gedanke nahe, von solchen Diazoniumsalzen auszugehen, welche an dieser Stelle ein passend substituiertes Kohlenstoffatom enthalten. Durch Herausnahme von Salzsäure aus einem Diazoniumchlorid von der Konstitution



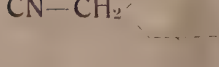
müßte dann ein Chinondiazid entstehen, das in obiger Tabelle dem Diazomethan analog zusammengesetzt wäre:

Diese Überlegungen waren der Anstoß zu vorliegender Arbeit, welche mir von Herrn Prof. Thiele übertragen wurde.

Um zu den gewünschten Körpern zu gelangen, wurden die Diazoniumsalze des p-Amidotriphenylmethans:



und des p-Amidobenzylcyanids:



einer eingehenden Bearbeitung unterzogen. Es konnte gezeigt werden, daß sich tatsächlich Chinondiazide bilden; wegen ihrer außerordentlich großen Zersetzlichkeit war es allerdings nicht möglich, diese Verbindungen in reiner Form zu isolieren.

Die Diazochemie des p-Amidotriphenylmethans und p-Amidobenzylcyanids wurde bisher nur ganz flüchtig bearbeitet, so daß die erste Aufgabe darin bestand, diese Gebiete näher zu studieren.

I. Paraamidotriphenylmethan.

O. Fischer und Roser[1]) stellten Paraamidotriphenylmethan dar durch Kondensation von Benzhydrol mit Anilinchlorhydrat und Chlorzink:

$$C_6H_5 \cdot CHOH \cdot C_6H_5 + C_6H_5NH_2 \cdot HCl \longrightarrow (C_6H_5)_2 \cdot CH \cdot C_6H_4 \cdot NH_2 \cdot HCl + H_2O.$$

In der Fischer'schen Arbeit finden sich noch folgende Angaben: Versetzt man die saure Lösung der Salze mit Natriumnitrit, so wird eine leicht lösliche Diazoverbindung gebildet; kocht man die Lösung, so tritt Stickstoffentwicklung ein und die Substanz wird in einen phenolartigen Körper verwandelt — p-Oxytriphenylmethan, gelbliche Nadeln (F. 118°)[2]).

In der soeben zitierten[2]) Arbeit waren Fischer und Fränkel der Ansicht, das aus Benzhydrol und Anilin dargestellte Kondensationsprodukt wäre o-Amidotriphenylmethan. Hier wurde noch ein weiteres Reaktionsprodukt beschrieben, nämlich das nach der Sandmeyer'schen Methode dargestellte Cyanid, das zur Triphenylmethan-p-carbonsäure $(C_6H_5)_2 \cdot CH \cdot C_6H_4 \cdot COOH$ (F. 162°) verseift wurde.

Nachdem nun Baeyer und Löhr[3]) p-Amidotriphenylmethan durch Kondensation von p-Nitrobenzaldehyd mit Benzol

$$O_2N \cdot C_6H_4 \cdot C\!<\!\begin{matrix}H\\O\end{matrix} + 2\,C_6H_6 \longrightarrow O_2N \cdot C_6H_4 \cdot \overset{H}{\underset{|}{C}}\!<\!\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix} + H_2O$$

und folgende Reduktion des Nitrokörpers mit Zinn und Salzsäure dargestellt hatten und somit einwandfrei die p-Stellung

[1]) A. 206, 113, 155; B. 13, 674. [2]) s. auch Fischer und Fränkel, A. 241, 362. Nach Bistrzycki und Herbst (B. 35, 3137) liegt der Schmelzpunkt bei 110°. [3]) B. 23, 1621; s. Baeyer und Villiger, B. 37, 599.

der Amidogruppe nachgewiesen war, konnte Fischer[1]) durch die Identität seiner Produkte mit den Baeyer'schen ersehen, daß er ebenfalls p-Amidotriphenylmethan in Händen hatte.

In der Literatur fanden sich keine weiteren Angaben, welche auf die Diazoverbindungen des p-Amidotriphenylmethans Bezug nehmen.

Zunächst gelang es nach der Methode von Hantzsch und Jochem[2]) das feste Diazoniumsulfat und -chlorid als weiße, glänzende Blättchen und Nadeln zu isolieren. Bei dieser Operation ist ein erheblicher Ätherverbrauch unvermeidlich, eine für die jetzige Zeit recht unangenehme Erscheinung. Es wurde deshalb nach einer anderen Methode gesucht und gefunden, daß sich Ameisensäure ebensogut, wie Eisessig als Lösungsmittel verwenden läßt. Die aus der diazotierten Lösung mit Äther gefällten öligen Diazoniumsalze werden mit Methylalkohol aufgenommen; aus dieser Lösung scheiden sich auf Zusatz von wenig Äther die festen Diazoniumsalze ab. Nach dieser modifizierten Methode wurde auch Benzoldiazoniumchlorid und noch andere Diazoniumsalze dargestellt, wobei sich zeigte, daß sie der Eisessigmethode von Hantzsch und Jochem mindestens gleichberechtigt ist.

Die wässerige Lösung der reinen Salze zeigt zunächst alle Eigenschaften echter, normaler Diazoniumsalze:

Die Lösung reagiert neutral;

mit Kupferpulver (Naturkupfer C) tritt nach Ansäuern sofort Stickstoffentwicklung ein;

mit Pikrinsäure, Überchlorsäure, Rhodankalium, Cyankalium, Kaliumbichromat, Kaliumthiosulfat entstehen die charakteristischen Niederschläge;

Jodkalium fällt zuerst das Diazoniumjodid, welches sich aber sehr rasch unter Stickstoffentwicklung zersetzt; aus der Reaktionsmasse konnte p-Jodtriphenylmethan isoliert werden[3]);

mit Schwefelwasserstoff entsteht in der Kälte ein gelber flockiger Niederschlag, der vermutlich die Konstitution eines

[1]) B. 24, 728. [2]) B. 34, 3337. [3]) B. 44, 459.

Diazoniumsulfhydrats ($R \cdot N_2SH \cdot H_2S$)[1]) besitzt; bei längerem Stehen tritt Gasentwicklung und Zersetzung ein; der Körper wurde nicht näher untersucht;

beim Verkochen der schwefelsauren Lösung bildet sich p-Oxytriphenylmethan[2]);

verkocht man das Diazoniumsulfat mit Alkohol unter Zusatz von Zinkstaub oder Calciumkarbonat, so erhält man in ca. 50% Ausbeute Triphenylmethan;

von Kuppelungsprodukten wurde isoliert: Der Farbstoff mit β-Naphtol — β-Naphthol-p-azotriphenylmethan, gelbrote Nadeln, ferner der Farbstoff mit Dimethylanilin — Dimethylanilin-p-azo-triphenylmethan —, rotgelbe, derbe Nadeln;

salzsaures Anilin und Natriumazetat liefern einen gelben Diazoamidokörper — p-Diazoamidotriphenylmethan;

von den sonstigen gewöhnlichen Umsetzungsprodukten der Diazoniumsalze wurden noch isoliert: das Perbromid: — p-Diazotriphenylmethanperbromid —; ferner das diazosulfonsaure Natrium — p-Diazotriphenylmethannatrium-anti-sulfonat; in Analogie mit den Diazophenolen[3]) bildet sich sofort, auch bei tiefer Temperatur, das anti-Diazosulfonat;

schließlich wurde das Hydrazinotriphenylmethanchlorhydrat durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure dargestellt; aus dem freien Hydrazin, von dem nur eine Ätherlösung hergestellt wurde, konnte nach der Methode von Thiele[4]) mit Äthylnitrit und Natriummethylat reines, weißes Isodiazotat ($RN{=}N{-}ONa$) gewonnen werden.

Die Einwirkung von Alkalien, Ammoniak und starken Tertiärbasen verläuft z. T. anders wie bei gewöhnlichen Diazoniumsalzen.

Die wässerige Diazolösung reagiert sofort mit verdünntem Alkali unter Bildung eines gelben voluminösen Niederschlages, der aber unter Stickstoffentwicklung sehr bald mißfarbig wird.

Mit konzentrierten wässerigen Alkalien treten bei

---

[1]) s. Hantzsch und Freese, B. 28, 3237. [2]) s. S. 17. [3]) s. S. 13. [4]) B. 41, 2806.

gewöhnlicher Temperatur ähnliche Erscheinungen auf, beim Erwärmen tritt sehr schnell völlige Zersetzung ein.

Bringt man dagegen bei sehr guter Kühlung die Reagentien zur Einwirkung, so gelingt es, unter genau einzuhaltenden Bedingungen, ein Isodiazotat zu isolieren. Diese Bildung des Isodiazotats, schon bei der tiefen Temperatur, ist auffallend: Analogie mit den Diazophenolsalzen! Nur derjenige Teil des Diazotats, dem es gelungen war sich zu isomerieren, hat sich einer raschen Anhydrisierung (Chinondiazid), der das syn-Salz wohl anheimfällt, und einer weiteren Zersetzung entzogen. Beim Versuch, durch Erwärmen der stark alkalischen Diazotatlösung auf die bekannte Weise [1]) das Isodiazotat darzustellen, tritt lebhafte Gasentwicklung und Abscheidung eines dunkelgefärbten, amorphen Körpers ein [2]).

Bei der Behandlung des Diazoniumsalzes mit alkoholischem Kali trat ebenfalls rasche Zersetzung ein, auch in der Kälte; in diesem Falle konnte Triphenylmethan, das durch Reduktionswirkung des Alkohols entstanden war, isoliert werden.

Mit verdünntem, wässerigen Ammoniak entsteht sofort ein gelbbrauner, flockiger Niederschlag, der auch in der kalten Flüssigkeit Stickstoff entwickelt. Das Verhalten ist also ganz ähnlich, wie bei verdünnten Alkalien, nur daß dieser Niederschlag etwas beständiger zu sein scheint. Viele und mühevolle Versuche, aus diesem Reaktionsprodukt das Chinondiazid zu isolieren, verliefen ergebnislos. Es konnte aber gezeigt werden, daß sich mit Säure in reichlicher Menge Diazoniumsalz zurückbildet, welches durch den β-Naphthol-Farbstoff identifiziert wurde. Durch Behandeln mit Alkohol ließ sich Triphenylmethan gewinnen.

Bei Einwirkung von konzentriertem, wässerigen Ammoniak verläuft die Reaktion noch komplizierter, so daß es auch hier nicht gelang, ein einheitliches Produkt zu fassen.

Die beschriebenen Versuche machen wohl wahrscheinlich, daß der gesuchte chinoïde Körper gebildet wird, doch

[1]) Schraube und Schmidt, B. 27, 114. [2]) Vergl. Grieß, A. 137, 57; s. auch Frankland, Soc. 37, 750.

gibt bei seiner scheinbar außerordentlich großen Zersetzlichkeit die Gegenwart von Wasser zu unübersehbaren Komplikationen Anlaß.

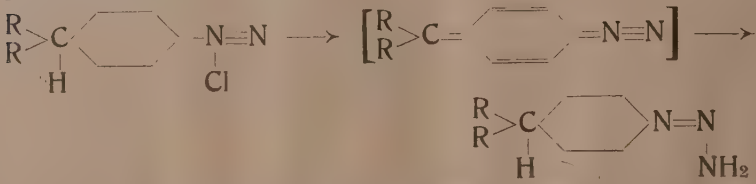
Es wurden nun folgende Versuchsanordnungen getroffen, die Wasser bei der Reaktion nach Möglichkeit ausschliessen:

1. Zunächst wurde die alkoholische Lösung des Diazoniumsalzes mit alkoholischem Ammoniak zur Reaktion gebracht. Dabei zeigte sich die auffallende Erscheinung, daß auch bei tiefer Temperatur schnell Reduktion zum Kohlenwasserstoff — Triphenylmethan — eintritt. Die Reduktionswirkung des Alkohols ist bei den Diazoniumsalzen schon längst beobachtet; doch muß diese Umsetzung stets in der Hitze vorgenommen werden. Auch die Diazoniumsalze des p-Amidotriphenylmethans sind recht beständig gegen Alkohol, werden darin gelöst und können ohne merkliche Zersetzung auf 50—60° erwärmt werden. Bei Gegenwart von Ammoniak aber erfolgt schon bei tiefer Temperatur lebhafte Reaktion. Die Bildung eines Diazokörpers als Zwischenprodukt konnte dadurch nachgewiesen werden, daß nach beendigter Einwirkung des Ammoniaks (Ammonsalz hatte sich quantitativ abgeschieden!) die vorsichtig angesäuerte Lösung Diazoniumsalz regeneriert. Diese Reaktion kann zwanglos nur dann erklärt werden, wenn man annimmt, daß das bei der Einwirkung von Ammoniak auf das Diazoniumsalz zuerst gebildete Chinondiazid infolge seiner großen Reaktionsfähigkeit von Alkohol sofort zu Triphenylmethan unter Austritt von Stickstoff reduziert wird. Tatsächlich konnte Acetaldehyd als Oxydationsprodukt des Alkohols leicht nachgewiesen werden.

2. Um nun auch den Alkohol und seine Reduktionswirkung auszuschließen, wurde in eine Suspension des reinen Diazoniumchlorids in absolutem Äther bei der Temperatur von —21° trockenes Ammoniakgas eingeleitet. Es tritt unter Braunfärbung und Abscheidung von Ammonchlorid[1]), aber zumeist ohne Gasentwicklung, Reaktion ein. Es bildet sich als faßbares Produkt jedoch nicht das Chinondiazid, das gesuchte Diphenylmethylen-p-chinondiazid, sondern unter

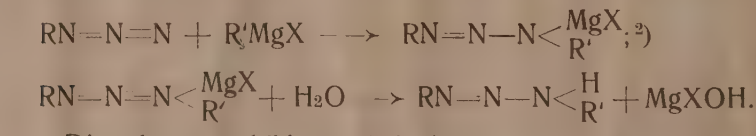
[1]) Über ein auffallendes Verhalten des NH_4Cl s. Exp. Teil S. 43.

Anlagerung von Ammoniak an dasselbe ein Triazen[1]): Triphenylmethan-p-triazen.

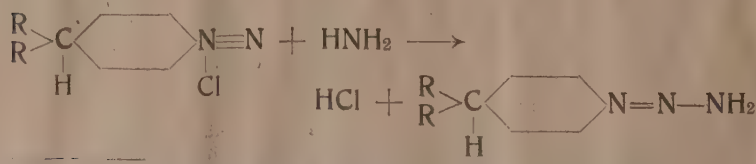


Dasselbe konnte durch sein charakteristisches Kupfer- und Silbersalz nachgewiesen werden. Das Triazen ist jedoch nur in der stark gekühlten Ätherlösung beständig. Läßt man die Lösung auf Zimmertemperatur sich erwärmen, so findet lebhafte Stickstoffentwicklung statt und das Triazen verwandelt sich in ziemlich glatter Reaktion in das Amin, nämlich p-Amidotriphenylmethan:

Dimroth[1]) hat in einer Reihe glänzender Arbeiten die Triazene beschrieben; zu ihrer Darstellung ließ er Magnesiumhalogenalkyl auf die Alkyl- bezw. Arrylderivate der Stickstoffwasserstoffsäure einwirken und zerlegte das Additionsprodukt mit H_2O:



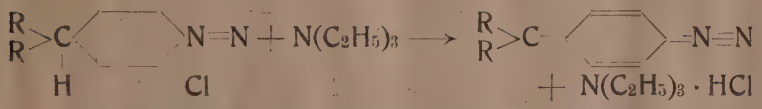
Die oben geschilderte, beinahe quantitativ verlaufende Bildung eines Triazens unter den gewählten Versuchsbedingungen — Verwendung von nicht dissoziiertem Ammoniak in einem indifferenten Lösungsmittel — dürfte durch direkte Substitution:



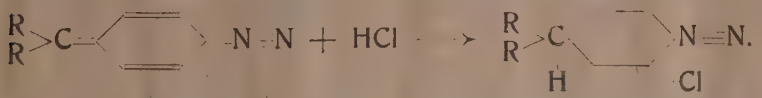
[1]) Dimroth, B. 36, 909; B. 38, 670; B. 39, 3905; B. 40, 2376. [2]) Formulierung nach Thiele.

kaum zu erklären sein; eine derartige Bildungsweise ist bisher auch noch nicht beobachtet worden.

3. Schließlich wurde eine Aufschlämmung des Diazoniumsalzes in absolutem Äther und, um in ganz indifferenten Lösungsmitteln zu arbeiten, in Petroläther mit einer starken Tertiärbase zur Reaktion gebracht. Pyridin zeigte bei Ausschluß von Wasser keine Einwirkung; wenn aber das von Wedekind[1]) für ähnliche Versuche (Tertiärbasenreaktion) verwandte Triäthylamin zur Anwendung kam, trat unter quantitativer Bildung von salzsaurem Triäthylamin Reaktion ein. Aber auch hier konnte es nicht glücken das freie Chinondiazid zu isolieren. Bis zum Ende der Reaktion verlief eine geraume Zeit und inzwischen hatte sich das intermediär gebildete Chinondiazid schon wieder weiter zersetzt; daß es aber als Zwischenprodukt auftrat, kann keinem Zweifel unterliegen; denn die quantitative Bildung von salzsaurem Triäthylamin ist nicht anders zu erklären als nach dem Schema:



In der Reaktionsflüssigkeit konnte auch tatsächlich ein Diazokörper nachgewiesen werden. Säuert man nämlich vorsichtig an, so wird das Diazoniumsalz zurückgebildet, soweit sich das Chinondiazid nicht schon zersetzt hatte:

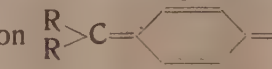


Zur Identifikation wurde der β-Phenolfarbstoff isoliert.

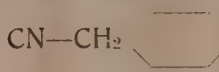
Was ist nun bei der freiwilligen Zersetzung des Chinondiazids entstanden? Unter Stickstoffverlust und gleichzeitiger Reduktion und Oxydation hatte vermutlich der Rest des Moleküls mit sich selbst reagiert; als Reduktionsprodukt kann tatsächlich Triphenylmethan in ca. 50 % Ausbeute gewonnen werden, während der als Oxydationsprodukt anzusprechende Rest eine unbesiegbare Neigung zum Verharzen zeigte, weshalb seine Konstitution nicht aufgeklärt werden konnte.

[1]) A. 378, 272; B. 39, 1631; B. 42, 1269; B. 44, 198.

Die große Reaktionsfähigkeit dieser Chinondiazide hatte übrigens Thiele schon vorhergesagt, indem er sie mit den Ketenen verglich[1]).

Zum Schluß sei noch ein möglicher Einwand, daß nämlich die erwähnte Braunfärbung für einen chinoïden Körper von der Konstitution  zu schwach sei, zurückgewiesen: auch die andern, bisher isolierten Chinondiazide, die oben beschriebenen einfachen Chinondiazide , das Phenylimidochinondiazid und der von Dimroth jüngst erhaltene Körper aus Benzoylnaphthylendiamin sind ebenfalls nur gelb, bezw. braun gefärbt.

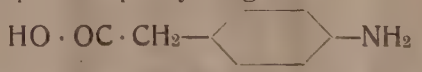
II. Paraamidobenzylcyanid.



Obwohl die Base schon lange[2]) bekannt ist und des öfteren bearbeitet[3]) wurde, fanden sich trotzdem in der Literatur keine Angaben über Diazoverbindungen derselben.

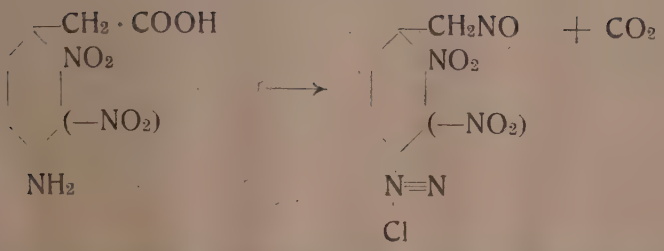
Nur Pschorr[3]) ging zur Darstellung des p-Oxybenzylcyanids den bekannten Weg über die Diazoverbindung, indem er in die erhitzte Lösung von schwefelsaurem p-Amidobenzylcyanid Natriumnitrit eintrug.

Vom nächsten Verwandten des p-Amidobenzylcyanids, nämlich der p-Amidophenylessigsäure:



bezw. deren nitrierten Abkömmlingen, ist die Einwirkung von salpetriger Säure näher studiert. Gabriel[4]) erhielt durch Einwirkung von Amylnitrit auf die stark saure, alkoholische Lösung der 1, 2, 4- bezw. 1, 3, 4-Nitroamidosäure unter Abspaltung von Kohlensäure rote Kristalle des Nitrosomethyl-o- (bezw. m-)nitro-p-diazobenzolchlorids:

[1]) B. 44, 2522. [2]) Czumpelik, B. 3, 472. [3]) Gabriel, B. 15, 835; Friedländer, B. 17, 237, A. 229, 229; Pschorr, B. 33, 171, B. 35, 4403. [4]) B. 15, 834; B. 14, 2232.



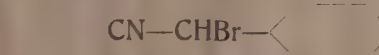
Die Einwirkung von Alkali auf diese Diazoniumsalze ist nicht beschrieben.

Diazotiert man unter guter Kühlung nach der üblichen Methode die Salze des p-Amidobenzylcyanids in wässeriger Lösung, so erhält man eine klare gelblichrote Lösung, welche zunächst auch die Eigenschaften einer echten Diazoniumsalzlösung zeigt.

Beim Verkochen der schwefelsauren Lösung entsteht p-Oxybenzylcyanid[1]).

Die salzsaure Lösung reagiert sofort mit Kupferpulver; behandelt man das Reaktionsgemisch mit Wasserdampf, so geht p-Chlorbenzylcyanid in reichlicher Menge über. Da die Methoden von Beilstein und Kuhlberg[2]) sowie von Jackson und With[3]) recht unpraktisch sind und nach v. Walther und Wetzlich[4]) kein reines Produkt erhalten wird, so dürfte sich diese Methode zur Darstellung von p-Chlorbenzylcyanid gut eignen, zumal jetzt nach der Vorschrift von Pschorr[5]) das p-Amidobenzylcyanid relativ leicht zugänglich ist.

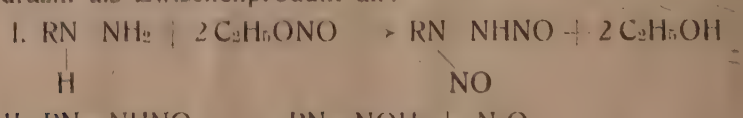
Mit Brom liefert die Diazoniumlösung ein Perbromid, das aber nach der Analyse 4 Atome Brom enthält und vermutlich folgende Struktur besitzt:



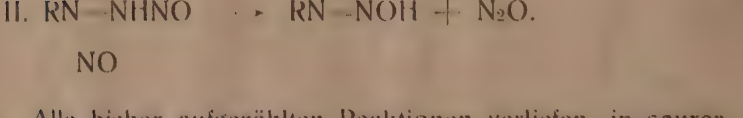
Zinn und Salzsäure reduzieren ganz normal zum Chlorhydrat des Hydrazinobenzylcyanids, das sich in guter Ausbeute darstellen läßt; das freie Hydrazin kann daraus

[1]) Pschorr, B. 33, 171. [2]) A. 147, 346. [3]) B. 11, 905. [4]) J. pr. Ch. 61, 187. [5]) B. 33, 171; B. 35, 4403. [6]) ω-Brom-ω-cyan-toluol-p-diazonium-perbromid.

leicht gewonnen werden. Läßt man auf eine Lösung des Hydrazins nach der Thiele'schen Vorschrift Äthylnitrit einwirken, so tritt vorübergehend ein blaugrün gefärbter Niederschlag auf, welche Farbe auch die Lösung auf kurze Zeit annimmt; alsdann scheidet sich das Isodiazotat ab, welches durch seine charakteristischen Reaktionen nachgewiesen werden kann. Der geschilderte Reaktionsverlauf ist eine experimentelle Stütze für die Thiele'sche Erklärung der Isodiazotatbildung. Thiele nimmt nämlich ein Dinitrosohydrazin als Zwischenprodukt an:



I. $RN\begin{cases}NH_2\\H\end{cases} + 2\,C_2H_5ONO \rightarrow RN\begin{cases}NHNO\\NO\end{cases} + 2\,C_2H_5OH$



II. $RN\begin{cases}NHNO\\NO\end{cases} \rightarrow RN\begin{cases}NOH\\NO\end{cases} + N_2O.$

Alle bisher aufgezählten Reaktionen verliefen in saurer Lösung und völlig normal. Ganz abweichend verhält sich aber die Diazoniumsalzlösung gegen basische Reagentien.

Mit Ammoniak und Natronlauge fällt unter lebhafter Gasentwicklung — trotz guter Kühlung — ein amorpher dunkler Niederschlag aus. Sofort nach Zugabe der Reagentien kann man eine rasch verschwindende, schöne Violettfärbung beobachten.

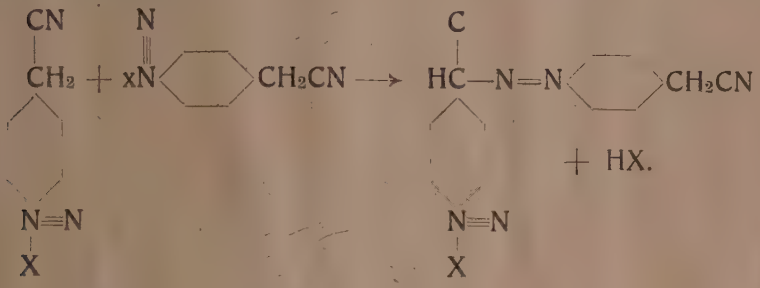
Ebenso wie gegen Alkalien verhält sich die Lösung gegen Cyankalium, Anilin, alkalische Sulfit- und Phenollösungen, so daß es unmöglich ist, eine Diazoamidoverbindung, ein Sulfonat oder einen Farbstoff nach der gewöhnlichen Methode darzustellen.

Mit Schwefelwasserstoff entstehen ebenfalls höchst unbeständige Produkte.

Bei allen angestellten Reaktionen war darauf zu achten, daß man die Diazoniumlösung möglichst rasch weiter verarbeitete, um zu den gewünschten Produkten zu gelangen.

Läßt man aber die Lösung in der Kälte einige Zeit stehen, so scheiden sich langsam intensiv gelbrot gefärbte Nadeln ab, ohne daß eine Spur von Gasentwicklung zu bemerken ist. Die Bildungsweise des neuen Körpers läßt sich

folgendermaßen erklären: Die Diazogruppe des einen Moleküls tritt mit der Methylengruppe eines zweiten Moleküls in Reaktion, so daß ein Körper resultiert, der gleichzeitig Farbstoff und noch Diazoniumsalz ist, wie folgendes Schema veranschaulicht:



Der neue Körper wäre zu benennen:

ω-Azophenyl-p-methylencyan-ω-Cyan-toluol-p-diazoniumsalz.

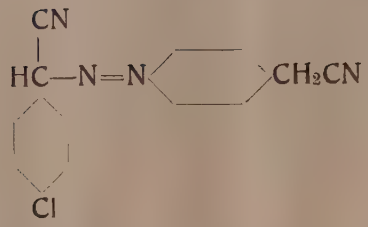
Sowohl durch Analysenresultate als auch durch wohldefinierte Umsetzungsprodukte, ist diese Konstitution bewiesen worden.

Aus wässeriger Lösung kristallisieren die neuen Diazoniumsalze mit Kristallwasser, ebenso nehmen sie beim Umkristallisieren aus Eisessig oder Ameisensäure ein Molekül des betreffenden Lösungsmittels auf. Vor Licht geschützt sind sie beliebig lange haltbar.

Es wurde nun versucht aus dem p-Amidobenzylcyanid nach einer der bekannten Methoden ein festes p-Diazoniumsalz zu gewinnen; wohl bildet sich zuerst ein schwach gefärbtes Öl, doch konnte das Diazoniumsalz in reiner, kristallinischer Form nicht isoliert werden, sondern es trat sehr schnell diese eigenartige Kuppelung ein und tatsächlich wurden die oben beschriebenen roten Diazoniumsalze gewonnen.

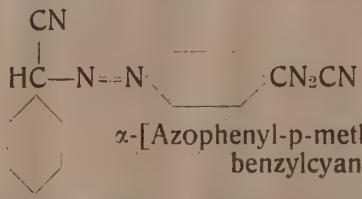
Von den Reaktionen des neuen Diazokörpers mögen wieder diejenigen vorangestellt werden, welche ihn als echtes Diazoniumsalz charakterisieren:

Mit Kupferpulver tritt sofort Stickstoffentwicklung ein und man kann aus der salzsauren Lösung leicht das parachlorierte Substitutionsprodukt, das α-[Azophenyl-p-methylencyan]-p-chlorbenzylcyanid



in guter Ausbeute erhalten.

Beim Verkochen des Diazoniumsulfates mit Alkohol verläuft die Reaktion nicht sehr glatt. Man erhält in geringer Menge gelbe Kristalle; deren Analyse stimmt für die Formel:



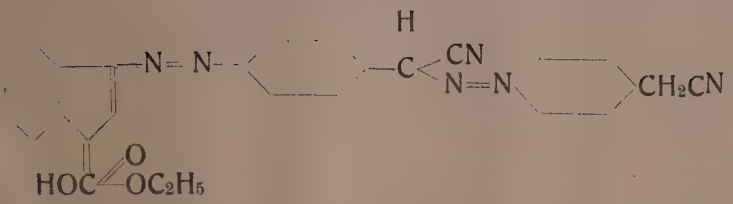
α-[Azophenyl-p-methylencyan]-benzylcyanid

Gegen alkalische Reagentien verhält sich das rote Diazoniumsalz ganz ähnlich wie das einfache Diazobenzylcyanid, nur daß die schöne Violettfärbung in Lösung etwas beständiger ist.

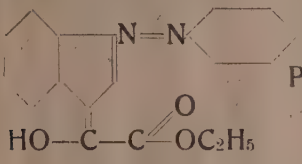
Bringt man eine Probe trockenen Diazoniumsalzes in eine trockene Ammoniakatmosphäre, so tritt unter Feuererscheinung und starker Rauchentwicklung (Ammonsalz!) lebhafteste Reaktion ein. Der Körper ist so empfindlich gegen Alkali, daß ein paar Tropfen der wässerigen oder alkalischen Diazoniumsalzlösung in 1 Liter Leitungswasser gegossen eine deutliche, aber sehr bald wieder verschwindende Violettfärbung erzeugen.

Hier gelingt es ebenfalls nicht einen mittels alkalischer Kuppelung erzeugten Azofarbstoff darzustellen. Verwendet man jedoch als Kuppelungskomponente p-Nitrophenolnatrium in alkoholischer Lösung, so tritt Farbstoffbildung ein, ebenfalls reagiert Indenoxalsäureäthylester[1]), welcher nach einer Privatmitteilung von Herrn Professor Thiele auch in stark saurer Lösung (bis 20% Schwefelsäure!) kuppeln soll. Dieser Farbstoff

[1]) Thiele, B. 33, 851, 3400; Wislicenus, B. 33, 771.

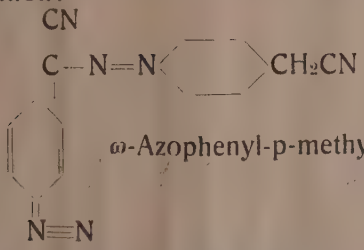


wurde als dunkelviolettes, kleinkristallinisches Pulver isoliert. Mit Natronlauge entsteht daraus eine tiefblaue Lösung des Natriumsalzes, woraus durch Kohlensäure der Farbstoff wieder gefällt wird. Dieser auf besondere Veranlassung von Herrn Prof. Thiele dargestellte Körper bildet den ersten isolierten Farbstoff aus einem Diazoniumsalz und Indenoxalester. Rüdiger[1]) hatte aus Benzoldiazoniumchlorid und Indenoxalsäuremethylester nur schmierige Produkte erhalten. Der Versuch wurde mit reinem Äthylester wiederholt und unter Einhaltung bestimmter Bedingungen gelang es, einen prachtvoll kristallisierenden Farbstoff zu erhalten:



Phenylazoindenoxalsäure-äthylester

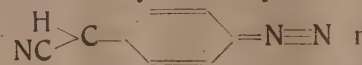
Das charakteristische Verhalten der roten Diazoniumsalze gegen Basen jeder Art läßt sich nur dadurch befriedigend erklären, daß man die Bildung eines Chinondiazids von der Konstitution:



ω-Azophenyl-p-methylencyan-ω-cyan-methylen-chinondiazid

annimmt, dessen Bildung infolge der sicherlich sehr großen Beweglichkeit des an der substituierten Methylengruppe befindlichen Wasserstoffatoms außerordentlich begünstigt sein muß, und dessen starke Färbung vorauszusehen ist.

[1]) Diss. München 1902, S. 35.

Nach dieser Erkenntnis ist es nun leicht verständlich, daß die farblose Diazoniumsalzlösung aus p-Amidobenzylcyanid dasselbe Verhalten gegen Basen zeigt, wie die durch α-Substitution entstandenen roten Diazoniumsalze. Da schon in saurer Lösung diese Kuppelung eintritt, wird sie natürlich noch rascher in alkalischer Lösung erfolgen, so daß die Bildung eines ω-Cyanmethylenchinondiazids von der Formel:  nicht zu erwarten ist.

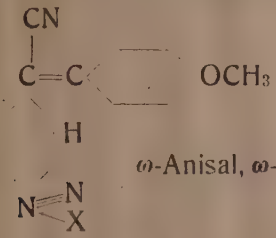
Tatsächlich entsteht unter Violettfärbung aus p-Diazobenzylcyanid dasselbe Chinondiazid, wie aus den roten Diazoniumsalzen, indem sich zwei Moleküle spontan mit einander verkuppeln. Die intensive Färbung ist durch die stark chromophore Gruppe —N=N— in konjugierter Stellung zu dem chinoïden Kern leicht zu erklären, während das ω-Cyanmethylenchinondiazid analog den anderen einfachen Chinondiaziden nicht so stark gefärbt sein dürfte.

Die Isolierung des Chinondiazids in analysenreiner Form konnte wegen seiner Eigenschaften nicht gelingen.

Auf seine große Unbeständigkeit in wässeriger Lösung, sowie die außerordentliche Reaktionsfähigkeit gegen trockenes Ammoniak wurde schon hingewiesen; aber auch in indifferenten Lösungsmitteln, selbst bei der Temperatur der Kochsalzkältemischung (—21 °), ist seine Lebensdauer nur recht kurz. Erst bei —80 ° (Kohlensäure — Äther) ist der Körper beständig. Läßt man bei dieser Temperatur unter Ausschluß von H_2O Ammoniak oder Triäthylamin (Pyridin reagiert nicht!) auf eine Aufschlämmung des roten Diazoniumsalzes in Äther einwirken, so entsteht eine tief dunkelviolette Lösung und das Diazoniumsalz wird in einen schwarzvioletten Körper verwandelt, der sich aber vom ausgeschiedenen Triäthylaminsalz nicht trennen läßt. Die Ätherlösung ist bei dieser Temperatur natürlich recht verdünnt; die Anwesenheit des Chinondiazids konnte aber dadurch nachgewiesen werden, daß nach vorsichtigem Ansäuern mit trockener Salzsäure in Äther das rote Diazoniumsalz regeneriert wird, welches seinerseits mit Alkali wieder die intensive Violettfärbung gibt. Bei —80 ° wird die Umsetzung übrigens nicht vollständig,

auch bei systematischem Durchmischen und Auslaugen nicht. Läßt man aber bei höherer Temperatur (0° oder Zimmertemperatur) die Reaktion vor sich gehen, so tritt unter Stickstoffentwicklung Zersetzung ein. Das gebildete Triäthylaminsalz konnte quantitativ nachgewiesen werden. Es gelang aber nicht die amorphen Zersetzungsprodukte aufzuklären. Bei der Konstitution des Körpers ist ja auch infolge der noch vorhandenen Methylengruppe eine große Komplikationsmöglichkeit vorhanden.

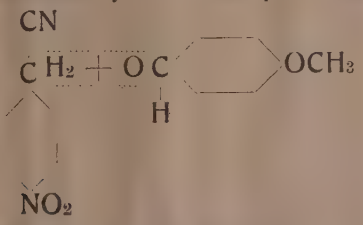
Zum Beweis dafür, daß nur der in Parastellung zur Diazoniumgruppe stehende reaktionsfähige Methylenwasserstoff das eigentümliche Verhalten des diazotierten Amidobenzylcyanids, bezw. eines Derivates desselben, hervorruft, wurde nun durch Einführung der Anisalgruppe das Methylen festgelegt. Somit sollte ein Diazoniumsalz von der Konstitution:



ω-Anisal, ω-cyan-toluol-p-diazoniumsalz

wieder ganz normales Verhalten zeigen, was sich auch wirklich bestätigte.

Remse[1]) stellte durch Kondensation von p-Nitrobenzylcyanid mit Anisaldehyd α-Anisal-p-Nitrobenzylcyanid dar:



Der Amidokörper war bisher noch nicht bekannt. Man gewinnt ihn durch Reduktion der Nitroverbindung in saurer Lösung. Am besten hat sich das Thiele'sche Reduktionsgemisch[2]), d. h. eine Lösung von Zinnchlorür in mit Salzsäure gesättigtem Eisessig erwiesen. Die freie Base kristal-

[1]) B. 23, 3135. [2]) Thiele und Dimroth, A. 305, 114.

lisiert in langen, stark Licht brechenden, gelben Nadeln. Die Salze kristallisieren in weißen Blättchen; dargestellt wurden das Chlorid und das Sulfat, letsteres ist außerordentlich schwer löslich. Die Base ist sehr schwach, daher werden die Salze von Wasser hydrolytisch gespalten.

Mit salpetriger Säure liefert das Amin ein leicht lösliches Diazoniumsalz. Diazotiert man in Eisessig mit Äthylnitrit, so erhält man die festen Diazoniumsalze als gelbe Nädelchen, die recht beständig sind und von Wasser leicht mit gelber Farbe gelöst werden. Dargestellt wurden das Sulfat und Chlorid.

Diese Lösung gibt alle Reaktionen eines gewöhnlichen Diazoniumsalzes:

Mit Kupferpulver reagiert die saure Lösung sofort unter Stickstoffentwicklung;

mit Kaliumbichromat, Überchlorsäure, Rhodankalium entstehen schwer lösliche, kristallinische Niederschläge;

auf Zusatz von Anilinsalz und Natriumazetat fällt die Diazoamidoverbindung aus;

versetzt man die Lösung mit verdünnter Natronlauge, so bleibt sie klar, erst beim Erhitzen tritt Zersetzung ein;

mit β-Naphthol, R-Salz etc. fallen aus der alkalischen Diazolösung sofort Farbstoffe aus;

mit Ammoniak entsteht ohne Gasentwicklung ein brauner Niederschlag;

auf Zusatz von konz. Salzsäure fallen schöne, glänzende Kristallnadeln, vermutlich ein Salzsäureadditionsprodukt des Diazoniumchlorids;

mit Zinnchlorür erfolgt Reduktion zum Hydrazin;

das feste Diazoniumsulfat ist in Alkohol schwer löslich, mit diesem verkocht, bildet es eine gelbrote Lösung, aus der Kristalle anschießen, vermutlich α-Anisalbenzylcyanid.

Zum Schluß sei noch angeführt, daß die diazotierte p-Amidophenylessigsäure und deren Äthylester, soweit dies durch orientierende Versuche festgestellt werden konnte, dieselben Reaktionen zeigen wie die Diazosalze aus p-Amidobenzylcyanid.

Experimenteller Teil.

I.

Das Ausgangsmaterial, p-Amidotriphenylmethan, wurde sowohl nach der Methode von Fischer und Roser[1]) als auch nach der Baeyer'schen[2]) Vorschrift dargestellt. Wenn auch erstere Arbeitsweise keine schlechten Ausbeuten ergab, so wurde dennoch für die Darstellung einer größeren Menge die Baeyer'sche Vorschrift bevorzugt. Es wurde folgendermaßen verfahren:

200 g p-Nitrobenzaldehyd werden mit 800 g Benzol und 800 g reiner Schwefelsäure in mehreren Zylindern 24 Stunden auf der Maschine geschüttelt. Die Benzollösung wird abgehoben, mit konz. Schwefelsäure bis fast farblos gewaschen, dann mit Bisulfitlösung und Wasser durchgeschüttelt und schließlich mit $CaCl_2$ getrocknet. Nach Verdampfen des Benzols wird der Nitrokörper in warmem Alkohol gelöst, von wenig Schmiere abgegossen, mit Sn und HCl reduziert und bis zur Entfärbung am Rückflußkühler gekocht; darauf gießt man heiß von den Zinnresten ab, destilliert einen großen Teil des Alkohols ab und versetzt in der Hitze mit dem halben Volum konz. HCl. Das auskristallisierte Zinndoppelsalz wird nach längerem Stehen in der Kälte abgesaugt. Das Doppelsalz wird in einzelnen Portionen mit verd. Natronlauge und Äther geschüttelt, die gesammelten Ätherate mit geglühter Pottasche getrocknet. Der Äther wird dann verjagt und die Rohbase im Vakuum destilliert. Bei 12 mm und 250° geht ein farbloser Sirup über. Ausbeute ca. 180 g. Bei der Vakuumdestillation ist darauf zu achten, daß das Entbindungsrohr sehr weit ist; andernfalls ist ein Kühlmantel

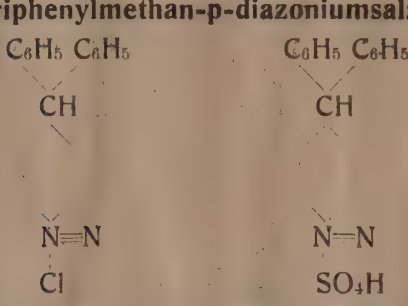
[1]) A. 206, 155. [2]) B. 23, 1621 und B. 37, 597.

überzuschieben, durch den man Wasserdampf strömen läßt. Will man zur Erhöhung der Ausbeute die Mutterlauge vom Zinndoppelsalz noch verarbeiten, so ist es vor dem Übersättigen mit Alkali und nachfolgendem Ausäthern sehr zweckmäßig, zuerst das Zinn mittels Stangenzink aus der Lösung auszufällen. Die Salze der Base werden am besten hergestellt, indem man dieselbe in wenig Alkohol löst, dann heiß die betreffende Säure im Überschuß zugibt; in der Kälte kristallisieren die Salze beinahe quantitativ in glänzenden weißen Blättchen aus.

Eine Analyse des Sulfats ergab die Zusammensetzung $[(C_6H_5)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot NH_2]_2 \cdot H_2SO_4$.

I. 0,1910 g Substanz ergaben 0,0687 g $BaSO_4$.
II. 0,1800 g „ „ 0,0636 g „
Für $C_{38}H_{36}O_4N_2S$:
Berechnet: 5,2% S. Gefunden: I. 4,94%; II. 4,85% S.

Triphenylmethan-p-diazoniumsalze.



Die Methode von Knövenagel[1]) hat sich hier nicht bewährt. Nach dem Vorschlag von Hantzsch und Jochem[2]) wurde nun Eisessig als Lösungsmittel verwendet und nach folgender Arbeitsweise gute Ergebnisse erzielt:

6,2 g schwefelsaures p-Amidotriphenylmethan werden in 30 ccm Eisessig auf dem Wasserbad gelöst; in die abgekühlte Lösung werden 2 ccm Schwefelsäure in 5 ccm Eisessig gegossen, worauf nach kurzer Zeit ein dicker Brei des Acetylkörpers ausfällt; unter Rühren wird auf 0° gekühlt und nach und nach ca. 5 ccm Äthylnitrit zugegeben. Nach einiger Zeit tritt vollkommene Lösung ein, der Prozeß kann durch kurzes

[1]) B. 23, 2995; B. 28, 2048. [2]) B. 34, 3337.

Erwärmen auf dem Wasserbad bis auf 18° (Siedepunkt des Äthylnitrits) und folgendes rasches Abkühlen beschleunigt werden. Aus der Lösung wird durch reichlichen Zusatz von Äther das Diazoniumsulfat als dickes Öl gefällt, das sich zu Boden setzt, was nach einstündigem Stehen in der Kälte erfolgt ist. Darauf wird die Ätherlösung abgegossen, das Öl in möglichst wenig Alkohol bei Zimmertemperatur gelöst, darauf in Kältemischung gestellt und Äther bis zur dauernden Trübung zugesetzt. Reibt man nun mit einem Glasstab an der Wand des Gefäßes, so beginnt die Kristallisation, indem sich flimmernde weiße Kristallblättchen abscheiden, deren Menge durch Zusatz von Äther vermehrt werden kann. Nach Abfiltrieren, Nachwaschen mit absolutem Äther und Trocknen über Schwefelsäure erhält man 6,1 g reines, weißes Diazoniumsulfat. Das Salz ist in Wasser und Methylalkohol sehr leicht, in Äthylalkohol schwerer löslich; von Eisessig und Ameisensäure wird es unter Bildung von Additionsprodukten leicht aufgenommen. Im dunklen Exsikkator über Schwefelsäure ist das reine Sulfat sehr lange unverändert haltbar, an Luft und Licht färbt es sich bald rot; im Röhrchen zersetzt es sich bei 98—99°.

Zur Darstellung des Diazoniumchlorids wurde ganz ähnlich verfahren: 9 g salzsaures p-Amidotriphenylmethan werden in 20 ccm Eisessig gelöst, dazu bei guter Kühlung ca. 7 ccm Äthylnitrit (ein Überschuß schadet nicht!) gegeben. Nach Fällung mit Äther wird das Öl aus Alkohol + Äther in glänzenden weißen Kristallblättchen und Nadeln erhalten. Ausbeute 9 g. Die Löslichkeitsverhältnisse sind ebenso wie beim Sulfat, nur daß das Chlorid in jedem Fall leichter löslich ist. Das reine Chlorid ist lange nicht so beständig wie das Sulfat, indem es sich auch im dunkeln Exsikkator nach einigen Tagen verfärbt. Sein Zersetzungspunkt liegt bei 69—70°. Auf dem Platinblech in die Flamme gehalten, verpuffen die Diazoniumsalze nur schwach.

Nach der beschriebenen Methode zur Darstellung der festen Diazoniumsalze wurde bei den gewählten Mengen stets 1 Ltr. Äther verbraucht, dessen Wiedergewinnung mühsam und stets mit erheblichem Verluste verknüpft war.

Daher wurde folgende Methode ausgearbeitet: 3 g Chlorid der Base werden in 8 ccm reiner Ameisensäure gelöst. Unter guter Kühlung gibt man ca. 4 ccm Äthylnitrit zu und fällt dann das Diazoniumsalz mit Äther als öliges Produkt; dies wird mit wenig Methylalkohol aufgenommen und daraus mit Äther ein dicker Brei äußerst voluminöser, feiner, weißer Nädelchen gefällt. Mit absolutem Äther gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet, ist das Diazoniumchlorid in dieser Form sehr reaktionsfähig, eine Eigenschaft, die einesteils sehr erwünscht ist, andernteils aber auch die Zersetzungsgeschwindigkeit beim Aufbewahren erheblich befördert, so daß sich dieses Diazoniumchlorid schon in kurzer Zeit, auch im Dunkeln über Schwefelsäure, unter oberflächlicher Zersetzung verfärbt. Der Ätherverbrauch beträgt nur ca. 200 ccm.

Analyse des Diazoniumsulfats:

0,1580 g Substanz gaben 10,9 ccm N bei 16,5° und 748 mm.
0,1570 g „ „ 0,3559 g CO_2 und 0,0655 g H_2O.
0,1526 g „ „ 0,0983 g $BaSO_4$ (Carius).

Für $C_{19}H_{16}O_4N_2S$:

Berechnet: 7,61 % N, 61,92 % C, 4,38 % H, 8,71 % S.
Gefunden: 7,9 % N, 61,82 % C, 4,6 % H, 8,85 % S.

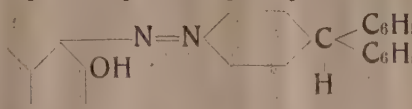
Analyse des Diazoniumchlorids:

I. 0,1832 g Substanz gaben 14,2 ccm N bei 19° und 746 mm
II. 0,2340 g „ „ 18,1 „ „ „ 18° „ 750,5 „
III. 0,1962 g „ „ 15,5 „ „ „ 18,5 „ 750 „
IV. 0,1394 g „ „ 11 „ „ „ 18° „ 749 „

Für $C_{19}H_{15}N_2Cl$:

Berechnet: 9,14 % N.
Gefunden: I. 8,75; II. 8,82; III. 9,0; IV. 9,0 % N.

β-Naphthol-p-azotriphenylmethan.



In alkoholischer und essigsaurer Lösung findet nur ganz langsam Kuppelung statt, augenblicklich aber in alkalischer

Lösung. Zur Darstellung des Farbstoffes versetzt man eine Lösung von 3 g Diazoniumsulfat in 50 ccm Alkohol und 1,6 g β-Naphtol in 30 ccm Alkohol mit 5 bis 10 ccm 4/n Natriummethylat. Unter Dunkelrotfärbung tritt sofort Kuppelung ein. Die alkoholisch-alkalische Lösung des Farbstoffes wird mit viel Wasser versetzt, wobei derselbe quantitativ ausfällt. Aus Essigester umkristallisiert, erhält man feine, rotgelbe Nadeln (F. 136—137°). Ausbeute 3,7 g.

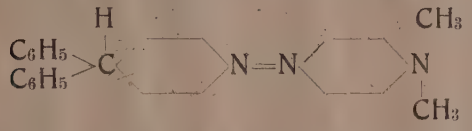
0,2010 g Substanz gaben 0,6183 g CO_2 und 0,0979 g H_2O.

Für $C_{29}H_{22}ON_2$:

Berechnet: 84,02% C und 5,35% H.
Gefunden: 83,89% C und 5,45% H.

Farbstoff mit Dimethylanilin.

Dimethylanilin-p-azotriphenylmethan.



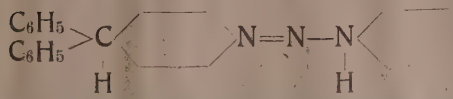
2 g Diazoniumsulfat werden in ca. 60 ccm Alkohol gelöst; dazu gießt man eine Lösung von 1,5 g Dimethylanilin in 25 ccm Äther; es tritt Rotfärbung und geringe Erwärmung ein, nach einigen Sekunden beginnt die Abscheidung glänzender, orangeroter Kristalle (F. 157—159°), 1,5 g. Das Präparat ist sofort analysenrein. Die alkoholische Lösung des Farbstoffes färbt Baumwolle gelb an; mit Säure entsteht ein karminrotes Salz.

0,1960 g Substanz gaben 18,5 ccm N bei 16° und 759 mm.
0,1896 g „ „ 0,5758 g CO_2 und 0,1131 g H_2O.

Für $C_{27}H_{25}N_3$:

Berechnet: 10,74% N, 82,82% C und 6,44% H.
Gefunden: 10,95% N, 82,82% C und 6,67% H.

p-Diazoamidotriphenylmethan.



3,7 g Diazoniumsulfat in 20 ccm Wasser gelöst, werden mit einer Lösung von 1,5 g Anilinchlorhydrat in 20 ccm Wasser

versetzt und bei guter Kühlung 50 ccm konzentrierte Natriumazetatlösung zugegeben. Der gelbe Niederschlag ballt sich nach einigem Stehen in der Kälte zusammen, wird dann abfiltriert und mit Wasser ausgewaschen, aus Essigester und etwas Methylalkohol umkristallisiert; schöne, gelbe Kristallblättchen vom F. 104—106°. Ausbeute 3 g reinen Produktes.

0,2275 g Substanz gaben 23,0 ccm N bei 17,5° und 736 mm.

Für $C_{25}H_{21}N_3$:

Berechnet: 11,57% N. Gefunden: 11,36% N.

p-Diazotriphenylmethanperbromid.

In eine gekühlte salzsaure Lösung von 3 g Diazoniumchlorid in 200 ccm Wasser wird eine Lösung von 5 g Brom und 5 g Kaliumbromid in 100 ccm Wasser gegossen. Der gelbbraune Niederschlag setzt sich nach 1 Stunde als ein dickes Öl ab, welches abgeschieden wird. Durch wiederholtes Waschen mit Äther wird das überschüssige Brom entfernt; ist dies der Fall, so tritt plötzlich Kristallisation ein. Die Kristalle werden auf einem Filter gesammelt, noch einige Male mit absolutem Äther gewaschen und schließlich über Schwefelsäure — ohne Vakuum! — getrocknet. Ausbeute 3,5 g. Die Substanz ist ein braunes, kristallinisches Pulver, das sich nach längerem Liegen an der Luft allmählich zersetzt. Der Zersetzungspunkt liegt bei 82—83°.

Mit Ammoniak entsteht unter lebhafter Reaktion ein schmieriges Produkt, das von Äther aufgenommen wurde. Beim Eindunsten dieser Lösung bleibt ein gelbliches Öl zurück, das beim Erhitzen lebhaft verpufft. Das hier gebildete Imid wurde nicht näher untersucht.

0,1890 g Substanz gaben 10 ccm N bei 17,5° und 751 mm.

0,1932 g „ „ 0,2117 g AgBr (Carius).

Für $C_{19}H_{15}N_2Br_3$:

Berechnet: 5,48% N und 46,93% Br.

Gefunden: 5,58% N und 46,63% Br.

p-Diazotriphenylmethan-natriumantisulfonat.

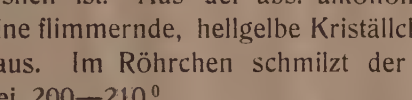
Gießt man eine eiskalte Lösung von 3,7 g Diazoniumsulfat in eine ebenfalls eiskalte mit Natronlauge gerade alkalisch gemachte Lösung von $NaHSO_3$, so scheidet sich ein gelber Niederschlag von diazosulfonsaurem Natrium ab, der sich so schnell in die beständige anti-Form umlagert, daß die syn-Form nicht gefaßt werden kann. Eine wässerige Lösung des Sulfonates kuppelt nicht mehr oder nur äußerst langsam mit β-Naphthol. Das abfiltrierte Rohprodukt (ca. 4 g) darf nicht mit Wasser gewaschen werden, da es darin spielend leicht löslich ist. Aus der abs. alkoholischen Lösung fällt Äther feine flimmernde, hellgelbe Kriställchen, das reine Natriumsalz aus. Im Röhrchen schmilzt der Körper unter Zersetzung bei 200—210°.

0,1682 g Substanz gaben 0,03376 g Na_2SO_4.

Für $C_{19}H_{15}O_3N_2SNa$:

Berechnet: 6,31 % Na. Gefunden: 6,50 %.

p-Hydrazinotriphenylmethanchlorhydrat.



In eine sehr stark gekühlte Lösung von 65 g Zinnchlorür ($SnCl_2 \cdot 2\,H_2O$) in 200 ccm konz. Salzsäure läßt man eine eiskalte Lösung von 11 g Diazoniumsulfat in 70 ccm Wasser unter kräftigem Turbinieren langsam einlaufen. Trotz guter Kühlung läßt sich eine merkliche Gasentwicklung nicht vermeiden. Nach einstündigem Stehen in der Kälte wird das rohe Hydrazinsalz, das schwach rosa gefärbt ist, abgesaugt, mit Salzsäure gewaschen und über Natronkalk getrocknet. Ausbeute 11 g. Zur Entfernung der gebildeten Nebenprodukte wird das Rohsalz mit Alkohol angefeuchtet und dann mit Äther ausgezogen. — Aus der ablaufenden Ätherlange konnte Triphenylmethan (F. 93°) isoliert werden. — Aus salzsaurem

Alkohol und etwas Tierkohle umkristallisiert, erhält man das Hydrazinchlorhydrat in weißen Kristallblättern (6 g), F. 177° bis 179° unter gleichzeitiger Braunfärbung und Zersetzung.

Das freie Hydrazin wurde wegen seiner großen Luftempfindlichkeit nicht isoliert. Es zeigt alle Reaktionen eines echten Hydrazins.

0,1636 g Substanz gaben 12,1 ccm N bei 12° und 754 mm.

Für $C_{19}H_{19}N_2Cl$:

Berechnet: 8,81% N. Gefunden: 8,73% N.

Na-Isodiazotat.

1,5 g reines p-Hydrazinotriphenylmethanchlorhydrat werden mit Natronlauge und Äther geschüttelt. Die schwach braun gefärbte Ätherlösung des freien Hydrazins wird über Nacht in gut verschlossenem Gefäß mit Ätznatron getrocknet. Zu der filtrierten Lösung gibt man dann unter guter Kühlung 2—3 ccm 4/n Natriumäthylat (bereitet durch Auflösen der berechneten Menge Natrium in reinem, acetonfreiem Methylalkohol) und 2—3 ccm Äthylnitrit in etwas Äther. Nach einiger Zeit kristallisiert unter Entwicklung von N_2O eine reichliche Menge Isodiazotat aus.

Bei längerem Stehen in der Kälte vermehrt sich noch die Kristallabscheidung. Das Isodiazotat wird dann abfiltriert und mit trockenem Äther gewaschen. Es stellt ein rein weißes Pulver dar, das sich trocken sehr lange hält, an feuchter Luft aber braun wird und einer raschen Zersetzung anheimfällt. Das Salz zeigt alle Reaktionen der Isodiazoverbindungen und gibt ebenfalls die nach Thiele für Isodiazotate charakteristischen Niederschläge mit $FeCl_3$, $CuSO_4$ und $Hg(NO_3)_2$.

0,2223 g Substanz gaben 0,0525 g Na_2SO_4.

Für $C_{19}H_{15}ON_2Na$:

Berechnet: 7,42% Na. Gefunden: 7,65% Na.

Versuche zur Darstellung von Diphenylmethylen-p-chinondiazid.

1. Einwirkung von wässerigen Alkalien und Ammoniak.

Da die Einwirkung verdünnter Alkalien leicht zersetzliche gelbe Niederschläge liefert (s. allgem. Teil!), wurde ein Versuch mit ganz konzentriertem Alkali in der Kälte gemacht.

Rührt man eine Lösung von 3,0 g Diazoniumchlorid in 10—15 ccm Wasser in eine in Kältemischung stehende, gerade noch flüssige, möglichst konzentrierte Kalilauge (100 ccm) ein, so tritt auch hier unter Gasentwicklung und Ausfällung eines gelbfarbigen, voluminösen Niederschlages teilweise Zersetzung ein. Saugt man die andauernd Stickstoff entwickelnde Flüssigkeit rasch durch eine mit Asbest belegte Nutsche und fügt noch mehr hochkonzentrierte Kalilauge zu, so scheiden sich flimmernde Kristallblättchen ab, die auf dieselbe Weise wie oben nach einigem Stehen in der Kälte abfiltriert und auf Ton geklatscht, silberglänzende Blättchen von Kaliumisodiazotat darstellen; ihre wässerige Lösung kuppelt nicht mehr sofort, erst nach Ansäuern mit alkalischer β-Naphthollösung. Die Ausbeute ist recht gering; ein Umkristallisieren und Reinigen dieses Körpers ist mit erheblichen Schwierigkeiten verbunden; da er mit dem nach der Thiele'schen Methode dargestellten Isodiazotat übereinstimmende Eigenschaften zeigte, konnte auf eine Analyse verzichtet werden.

Läßt man die alkalische Reaktionsflüssigkeit längere Zeit stehen, oder erwärmt man dieselbe, so wird der anfangs gebildete gelbliche Niederschlag mißfarbig und es scheidet sich unter lebhafter Gasentwicklung ein rotbrauner, aus der heißen Lösung beinahe schwarz gefärbter, amorpher Niederschlag aus. Derselbe geht mit schön violetter Farbe in Äther, wenn er auch nicht leicht löslich darin ist. Die Ätherlösung wird durch Säurezusatz bis auf eine geringe Gelbfärbung entfärbt; schüttelt man wieder mit überschüssigem Alkali, so tritt die Violettfärbung wieder ein. Beim Eindunsten hinter-

läßt der Äther ein rotgefärbtes, spröde werdendes Harz, das nicht zum Kristallisieren zu bringen war.

Verdünntes Ammoniak fällt aus der Diazoniumsalzlösung in der Kälte einen flockigen, gelben Niederschlag, der sich aber alsbald unter Gasentwicklung zu zersetzen beginnt; er ist in Wasser unlöslich; wird er schnell abfiltriert, mit verd. Ammoniak gewaschen und auf Ton gestrichen, so dauert dennoch die Gasentwicklung fort, bis sich ein stationärer Zustand gebildet hat. Trocken stellt der Körper ein amorphes, gelbbraunes Pulver dar, das in den meisten organischen Lösungsmitteln sich mit rotgelber Farbe löst. Trotz vieler Versuche ist es nicht gelungen, den in dem Rohprodukt enthaltenen stickstoffhaltigen Körper in reiner Form zu gewinnen. Der Zersetzungspunkt der Substanz ist jedesmal verschieden, er schwankt zwischen 65° und 78°. Eine Stickstoffbestimmung ergab 6,37% N (das Chinondiazid verlangt 10,37% N). Beim Versuch aus warmem Alkohol umzukristallisieren, gelangt man zu Triphenylmethan, während sich gleichzeitig ein höher schmelzender, in Alkohol sehr schwer löslicher, amorpher, brauner Körper bildet. Säuert man die ätherische Lösung des Rohazides mit ätherischer Salzsäure an, so wird in reichlicher Menge Diazoniumsalz regeneriert, das mit β-Naphthol den bekannten Farbstoff liefert.

Beim Eintropfen einer konzentrierten wässerigen Diazoniumsalzlösung in stark gekühltes hoch konzentriertes Ammoniak bildet sich eine braune Lösung und ein amorpher brauner Niederschlag, der dieselben Eigenschaften zeigt, wie der mit verdünntem Ammoniak erhaltene. Gleichzeitig entwickelt sich Stickstoff. Es gelang nicht aus der braunen Ammoniaklöung durch Verdunsten des Ammoniaks oder durch Einleiten von Kohlensäure etwa eine kristallinische Bisdiazoamidoverbindung zu isolieren, sondern es schieden sich schmierige, rotbraune Produkte ab, die jedem Kristallisationsversuch widerstanden.

2. Einwirkung von Ammoniak in alkoholischer Lösung.

Wird eine alkoholische Lösung von Diazoniumsulfat (3,7g) in konzentriertes alkoholisches Ammoniak oder umgekehrt

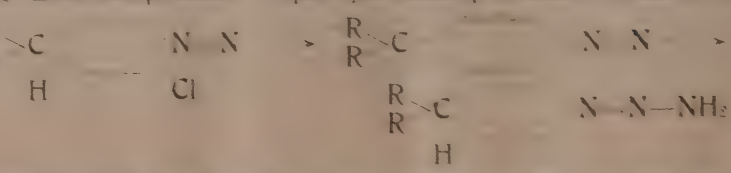
alkoholisches Ammoniak in eine alkoholische Diazoniumsulfatlösung bei tiefer Temperatur (Kältemischung) eingetropft, so findet bei jedem Tropfen Gasentwicklung statt, die Lösung färbt sich rotbraun und es scheidet sich Ammonsulfat (1,3 g) ab. Verjagt man aus der filtrierten Lösung das überschüssige Ammoniak durch einen Luftstrom und dunstet die Lösung über Schwefelsäure ein, so entsteht eine Kristallisation von Triphenylmethan neben brauner Schmiere; einmal mit etwas Tierkohle aus Methylalkohol umkristallisiert, konnten 2,5 g schwach braun gefärbtes Triphenylmethan gewonnen werden. Ebenso erhält man eine reichliche Kristallisation von Triphenylmethan, wenn man die alkoholisch-ammoniakalische Lösung mit Wasser bis zur Trübung versetzt und dann stehen läßt.

3. Einwirkung von Ammoniak in Äther.

In eine Suspension des reinen Diazoniumchlorids (1,5 g) in ca. 100 ccm absolutem Äther wird unter guter Kühlung (—21°) aus einer Bombe entnommenes, nochmals durch einen Natronkalk- und Ätznatronturm sorgfältig getrocknetes Ammoniakgas eingeleitet. Das Innere des Kölbchens wird durch ein aufgesetztes Natronkalkrohr gegen Luftfeuchtigkeit geschützt. Der Äther färbt sich bald braun, das feste Diazoniumsalz verschwindet zusehends und gleichzeitig scheidet sich NH_4Cl ab. Ammoniak wird so lange eingeleitet bis vollkommene Lösung eingetreten ist. Dabei kann die auffallende Beobachtung gemacht werden, daß sich NH_4Cl in dem stark ammoniakalischen Äther auflöst, nachdem sich zuerst flüssige Tropfen von $NH_4Cl \cdot (NH_3)x$ gebildet haben. Nimmt man nun das Kölbchen nach beendeter Reaktion aus der Kältemischung, so beginnt sich alsbald stürmisch Ammoniak zu entwickeln und festes NH_4Cl fällt aus; nach einiger Zeit wird abfiltriert, man erhält 0,25 g NH_4Cl, d. i. die berechnete Menge; somit war vollständige Umsetzung eingetreten. Es kann nun festgestellt werden, daß beim Stehen bei Zimmertemperatur sich aus der Ätherlösung nicht nur Ammoniak, sondern auch andauernd Stickstoff entwickelt.

Aus dem Diazoniumchlorid ist über das Chinondiazid

als Zwischenprodukt Triphenylmethan-p-triazen entstanden.



welches man durch sein charakteristisches Silber- und Kupfersalz nachweisen kann. Wird nämlich die braune Ätherlösung mit ammoniakalischer Silber- oder Cuprosalzlösung geschuttelt, so fallen gelbe, voluminöse Niederschläge der Silber- und Kupfersalze aus; dieselben sind aber außerordentlich unbeständig; auf Ton gestrichen werden sie sogleich schwarz unter Zersetzung; es mußte daher von einer Analyse Abstand genommen werden. Läßt man die ammoniakalische Ätherlösung des Triazens unter Zusatz von etwas Benzol an der Luft verdunsten, so scheiden sich flache, mehrere Zentimeter lange Kristallgebilde ab, die von etwas Harz braun gefärbt sind: Ausbeute an Rohprodukt ca. 1,3 g. Die Kristalle werden aus Ligroin mit etwas Tierkohle umkristallisiert und erweisen sich als reines p-Amidotriphenylmethan (0,95 g).

4. Einwirkung von Triäthylamin.

2mal je 3 g reines, trockenes Diazoniumchlorid — dargestellt nach der oben beschriebenen Methode mittels Ameisensäure als Lösungsmittel, umkristallisiert aus Methylalkohol und Äther — werden in ca. 150 ccm absolutem Äther, 2 ebensolche Portionen in absolutem Petroläther (Kp. 30°—40°) aufgeschlämmt, dazu unter Kühlung mit Eis 1,4 ccm (etwas mehr wie die berechnete Menge) reines Triäthylamin gegeben.

Je eine Portion in Äther und Petroläther wird bei Eiskühlung in der Kugelmühle (einem dickwandigen mit einigen Glaskugeln beschickten Erlenmeyer, der mit einem kleinen Motor und einem Langsamgetriebe als Übersetzung andauernd rotiert wird) behandelt. Bis zum Ende der Reaktion verstreichen 7—8 Stunden. Trotz der Kühlung kann durch

Feststellung eines konstanten Überdrucks im Kolben Stickstoffentwicklung nachgewiesen werden.

Um die Reaktion zu beschleunigen wird je eine andere Probe auf das Wasserbad gesetzt und auf 40° bis zum Sieden des Äthers bezw. Petroläthers erwärmt. Auf den Rückflußkühler wird ein Chlorcalciumrohr aufgesetzt und auf dieses ein enges mit Ligroin beschicktes U-Rohr. Auf diese Weise kann eine dauernde, langsame Gasentwicklung beobachtet werden. Nach 2—3 Stunden ist die Reaktion zu Ende.

Die Reaktionsprodukte werden auf die gleiche Weise aufgearbeitet: Von dem salzsauren Triäthylamin wird abfiltriert und mit der betreffenden Flüssigkeit nachgewaschen, bis sie farblos abläuft. Die Beendigung der Reaktion kann nun leicht dadurch festgestellt werden, daß der Filterrückstand nur noch eine ganz schwache Kuppelungsreaktion (Anwesenheit noch unzersetzten Diazoniumsalzes) zeigt. Das rohe Triäthylenaminsalz wird nun in Wasser gelöst, von wenig Unlöslichem abfiltriert, die farblose Lösung auf dem Wasserbad zur Trockne gebracht und das salzsaure Triäthylamin als solches identifiziert (F. 252° unter Zersetzung), erhalten je 1,2 g (theor. 1,36 g). Das Filtrat, welches das gesuchte Chinondiazid enthalten sollte, wird über Schwefelsäure eingetrocknet. Das zurückgebliebene Öl wird mit etwas Benzol verrieben, wodurch sofort Kristallabscheidung beginnt. Es bleibt aber noch eine beträchtliche Menge rotbraunes Harz übrig, welches durch kein Lösungsmittel zur Kristallisation gebracht werden konnte. Die Kristalle können aus Methylalkohol und etwas Tierkohle rein erhalten werden und erweisen sich als Triphenylmethan (F. 93°). Ausbeute an Rohprodukt ca. 0,5 g (= ca. 50% der Theorie).

Wenn es auch nicht gelingt auf diese Weise das gewünschte Chinondiazid zu isolieren, so kann doch sein Vorhandensein in der braunen Ätherlösung dadurch gezeigt werden, daß dieselbe nach vorsichtigem Ansäuern Diazoniumsalz zurückbildet. Dabei muß bemerkt werden, daß bei der Reaktion in der Wärme so ziemlich alles Chinondiazid zerstört wird; denn in diesem Falle konnte nur noch eine schwache Kuppelungsreaktion nachgewiesen werden.

II.

Parachlorbenzylcyanid [1]).

5,3 g p-Amidobenzylcyanid werden in 200 ccm Wasser und 30 ccm konz. Salzsäure heiß gelöst; nach Abkühlen auf 0° läßt man, unbeschadet einer Kristallisation des Chlorides, 20 ccm 2/n Natriumnitrit zufließen und versetzt dann mit 10 g Kupferpulver. Es wird zum Sieden erhitzt und mit Wasserdampf das p-Chlorbenzylcyanid übergetrieben; das Destillat wird ausgeäthert und die Ätherlösung mit K_2CO_3 getrocknet. Nach Abdestillieren des Äthers bleibt ein stark aromatisch riechendes Öl, welches in Eiswasser gestellt zu einer kristallinischen Masse erstarrt; nach Abpressen auf gekühlten Ton erhält man weiße Kristalle (F. 29—30°), Ausbeute 4 g.

0,1600 g Substanz gaben 0,1507 AgCl (Carius).

Für C_8H_6NCl:

Berechnet: 23,40% Cl. Gefunden: 23,30% Cl.

ω-Brom, -ω-cyan-, -toluol-p-diazonium-perbromid.

Aus einer wie oben hergestellten Diazoniumchloridlösung scheidet eine Lösung von Brom in KBr ein braunrotes Öl ab, welches nach einiger Zeit erstarrt. Nach öfterem Dekantieren mit Wasser wird der Körper mit Alkohol versetzt, worin er sich zum größten Teil wieder auflöst; auf Zusatz von Äther scheidet er sich aber wieder als braunrotes kristallinisches Pulver ab, welches mit trockenem Äther gewaschen wird, bis dieser farblos abläuft. Ausbeute 7,5 g. Das Perbromid zersetzt sich bei 95°. Nach der Analyse zu schließen, werden 4 Atome Brom in das Molekül aufgenommen.

0,2571 g Substanz gaben 19,7 ccm N bei 15,5° und 754 mm.
0,2135 g „ „ 0,1651 g CO_2 und 0,0224 g H_2O.
0,2909 g „ „ 0,4754 g AgBr.

[1]) l. c. s. S. 25.

Für $C_8H_5N_3Br_4$:
Berechnet: 9,08% N, 20,75% C, 1,09% H und 69,08% Br.
Gefunden: 8,90% N, 21,1% C, 1,16% H und 69,5% Br.

p-Hydrazinobenzylcyanid.

$CN \cdot CH_2$ $NH \cdot NH_2$

Eine Diazoniumchloridlösung aus 5,3g p-Amidobenzylcyanid in 30ccm konz. Salzsäure und 50ccm Wasser und 20ccm 2/n Natriumnitrit wird in eine gut gekühlte Lösung von 60g $SnCl_2 \cdot 2\,H_2O$ in 70ccm konz. Salzsäure eingerührt. Unter schwacher Gasentwicklung scheidet sich das salzsaure Hydrazin ab. Das Rohprodukt wird aus Alkohol umkristallisiert und liefert so silberweiße Blättchen. (Ausbeute 6g.)

0,1943g Substanz gaben 38,3ccm N bei 17° und 755mm.
0,1833g „ „ 0,3507g CO_2 und 0,08595g H_2O.
0,2009g „ „ 0,1551g AgCl (Pringsheim).

Für $C_8H_{10}N_2Cl$:
Berechnet: 22,90% N, 52,30% C, 5,49% H und 19,32% Cl.
Gefunden: 23,05% N, 52,18% C, 5,25% H und 19,10% Cl.

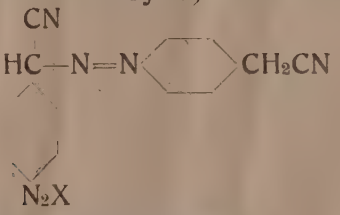
Schüttelt man die wässerige Lösung von 3,8g salzsaurem Hydrazinobenzylcyanid mit Natronlauge und Äther aus, so scheiden sich nach dem Trocknen und Einengen der Ätherlösung weiße Kristallbüschel des freien Hydrazins ab. (F. 68°.) Ausbeute 2,5g.

0,1594g Substanz gaben 39,8ccm N bei 20° und 750mm.
Für $C_8H_9N_3$:
Berechnet: 28,57% N. Gefunden: 28,71% N.

Das freie Hydrazin ist an Luft nicht sehr beständig; nach einigen Tagen beginnt unter Braunfärbung Zersetzung. Die Lösung zeigt alle Eigenschaften eines Hydrazins. Es wurde versucht, aus derselben reines Isodiazotat zu gewinnen: Versetzt man die Lösung des Hydrazins (1,5g) in wenig Alkohol mit Äther und gibt unter Kühlung mit Eis Natriummethylat (3ccm 4/n CH_3ONa) und Äthylnitrit (3—4ccm) zu, so tritt zunächst Braunfärbung, dann Abscheidung eines feinpulverigen, blaugrün gefärbten Niederschlages ein, welche

Farbe auch die Lösung vorübergehend annimmt. Diese Färbung wird wohl von dem von Thiele als Zwischenprodukt angenommenen Dinitrosohydrazin herrühren, welches dann weiter in N_2O und Isodiazotat zerfällt[1]). Nach einigem Stehen wird der gebildete braune Niederschlag abfiltriert und mit Äther gewaschen, erhalten 1,2g. Das Isodiazotat zeigt alle ihm zukommenden charakteristischen Reaktionen. Da es nicht in reinem, weißen Zustand erhalten wurde, mußte auf ein Analyse verzichtet werden.

ω-Azophenyl-p-methylencyan | ω-Cyan | -toluol-p-diazoniumsalze.



5,3g p-Amidobenzylcyanid werden in 30ccm 5/n Salzsäure und 80ccm Wasser (bezw. 40ccm 2/n Schwefelsäure und 200ccm Wasser) heiß gelöst, die Lösung unter Schütteln auf 0° abgekühlt, wobei sich die Salze fein kristallinisch abscheiden. Dazu läßt man 20ccm 2/n Natriumnitritlösung zufließen. Es tritt rasch Lösung ein. Alsdann saugt man schnell durch eine Nutsche von geringen ungelösten Teilchen ab und läßt die Diazoniumsalzlösung 24 Stunden bei 0° – zweckmäßig im Dunkeln! — stehen. Die Flüssigkeit erstarrt zu einem Kristallbrei feiner hellroter Nadeln, welche abgesaugt, mit Eiswasser nachgewaschen und in der Presse möglichst von Wasser befreit werden. Der Preßkuchen wird zerkleinert und einen Tag über Schwefelsäure getrocknet; Ausbeute in beiden Fällen ca. 5,7g. Die so dargestellten Diazoniumsalze sind sehr beständige Substanzen, sie können aus warmem (60°), angesäuertem Wasser umkristallisiert werden; im Röhrchen zersetzt sich das Chlorid bei 115—120°, das Sulfat erst bei 130°, bei 100° beginnen beide zu sintern. Dies ist auch verständlich, denn wie die Analysen zeigen

[1]) s. S. 26.

kristallisieren die Salze mit 1 Mol. (Chlorid), bezw. 2 Mol. (Sulfat) Kristallwasser. Versucht man durch scharfes Trocknen im evakuierten Exsikkator dasselbe zu entfernen, so tritt unter Braunfärbung langsam Zersetzung ein, beim Chlorid schneller als beim Sulfat. Am Licht färben sich die roten Diazoniumsalze schnell braun; im Dunkeln sind sie sehr lange haltbar.

Analyse der aus wässeriger Lösung kristallisierten Diazoniumsalze:

I. Chlorid.

0,1836 g Substanz gaben 39,8 ccm N bei 20° und 750 mm.
0,1975 g „ „ 0,4080 g CO_2 und 0,0703 g H_2O.
0,3216 g „ „ 0,1378 g AgCl (Kalkmethode).

Für $C_{16}H_{13}ON_6Cl$:

Berechnet: 24,68 % N, 56,37 % C, 3,85 % H, 10,41 % Cl.
Gefunden: 24,92 % N, 56,34 % C, 3,98 % H, 10,60 % Cl.

II. Sulfat.

I. 0,2069 g Subst. ergaben 37,1 ccm N bei 16,5° u. 739 mm.
II. 0,2213 g „ „ 39,0 ccm N bei 16,5° u. 746 mm.
III. 0,1991 g „ „ 34,6 ccm N bei 15° u. 752 mm.
I. 0,2465 g „ „ 0,4157 g CO_2 und 0,0868 g H_2O.
I. 0,2984 g „ „ 0,1622 g $BaSO_4$ (Carius).
II. 0,3100 g „ „ 0,1650 g $BaSO_4$ (Carius).

Für $C_{16}H_{16}O_6N_6S$:

Berechnet: 20,00 % N, 45,69 % C, 3,84 % H, 7,65 % S.
Gefunden: I. 20,28 % N, 46,00 % C, 3,94 % H, 7,46 % S.
II. 20,11 % N, 7,31 % S.
III. 20,12 % N.

In den meisten organischen Lösungsmitteln sind die roten Diazoniumsalze schwer- bis unlöslich, in Alkohol und Eisessig lösen sie sich mäßig leicht, aus letzterem können sie in schönen, roten glänzenden Nadeln kristallisiert werden, dabei nehmen sie je ein Mol. Kristalleisessig auf; der Zersetzungspunkt des aus Eisessig kristallisierten Chlorids liegt bei 128°, der des Sulfats bei 132—133°; bei 119—120° tritt Sinterung ein (Siedepunkt des Eisessigs!).

Analyse der aus Eisessig kristallisierten Diazoniumsalze:

I. Chlorid.

0,1284 g Substanz gaben 23,9 ccm N bei 11° und 747 mm.
0,1491 g „ „ 0,3077 g CO_2 und 0,0556 g H_2O.

Für $C_{18}H_{15}O_2N_6Cl$:
Gefunden: 21,82% N, 56,28% C, 4,17% H.
Berechnet: 29,97% N, 56,45% C, 3,95% H.

II. Sulfat.

0,1589 g Substanz gaben 28,1 ccm N bei 744 mm und 11°.
0,1348 g „ „ 0,2767 g CO_2 und 0,0481 g H_2O.
Für $C_{18}H_{16}O_6N_6S$:
Berechnet: 18,92% N, 48,62% C, 3,63% H.
Gefunden: 19,19% N, 48,67% C, 3,48% H.

Das beste Lösungsmittel ist Ameisensäure, wovon beide Salze sehr leicht aufgenommen werden; aus dieser Lösung können sie mittels Äther in pulvriger, kleinkristallinischer Form wieder gefällt werden und enthalten dann je ein Mol. Kristallameisensäure, wie aus folgenden Analysen hervorgeht.

Das Diazoniumchlorid aus Ameisensäure zersetzt sich im Röhrchen bei 110°, das Sulfat bei 130°.

Analyse der aus Ameisensäure kristall. Diazoniumsalze:

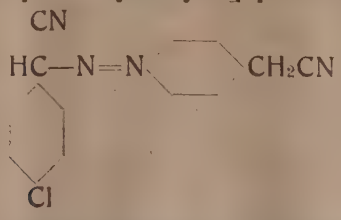
I. Chlorid.

0,1410 g Substanz gaben 26,5 ccm N bei 16° und 750,5 mm.
0,1645 g „ „ 0,3344 g CO_2 und 0,0526 g H_2O.
0,1479 g „ „ 0,0567 g AgCl (Carius).
Für $C_{17}H_{13}O_2N_6Cl$:
Berechnet: 22,81% N, 55,34% C, 3,55% H, 9,62% Cl.
Gefunden: 23,05% N, 55,44% C, 3,58% H, 9,48% Cl.

II. Sulfat.

0,1480 g Substanz gaben 26,6 ccm N bei 16° und 753 mm.
Für $C_{17}H_{14}O_6N_6S$:
Berechnet: 19,54% N. Gefunden: 19,37% N.

α-[Azophenyl-p-methylencyan]-p-chlorbenzylcyanid.



5,1 g rotes Diazoniumchlorid werden mit 10 g Kupferpulver in 300 ccm Wasser und 150 ccm konz. Salzsäure ein-

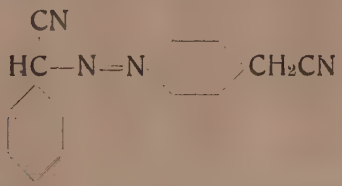
getragen und dann die Lösung kurz aufgekocht. Das Chlorsubstitutionsprodukt wird mitsamt dem Kupfer abfiltriert, von diesem durch Extraktion mit Äther getrennt, die Ätherlösung zweimal mit wenig Tierkohle ausgekocht und schließlich der Äther vertrieben. Erhalten 3,5 g Rohprodukt, welches durch Umkristallisieren aus gleichen Teilen Essigester und Methylalkohol in glänzende, verfilzte, gelbe Nädelchen (F. 166° bis 168°) verwandelt wird.

0,1447 g Substanz gaben 24,0 ccm N bei 16° und 752 mm.
0,1318 g „ „ 0,3140 g CO_2 und 0,0472 g H_2O.
0,1586 g „ „ 0,0782 g AgCl (Carius).

Für $C_{16}H_{11}N_4Cl$:

Berechnet: 19,02% N, 65,18% C, 3,76% H, 12,04% Cl.
Gefunden: 19,14% N, 64,98% C, 4,00% H, 12,2% Cl.

α-[Azophenyl-p-methylencyan]benzylcyanid.



Beim Verkochen des roten Diazoniumsulfats mit Alkohol verläuft die Reaktion nicht glatt und einheitlich. Nach wiederholtem Aufkochen der alkoholischen Reaktionsflüssigkeit mit Tierkohle erhält man eine gelbe Lösung, welche mit Wasser vorsichtig ausgespritzt, gelbe Nädelchen liefert vom F. 133—134°. Aus der Mutterlauge fällt ein gelber undeutlich kristallinischer Körper vom F. ca. 180°. Die Ausbeute ist sehr gering.

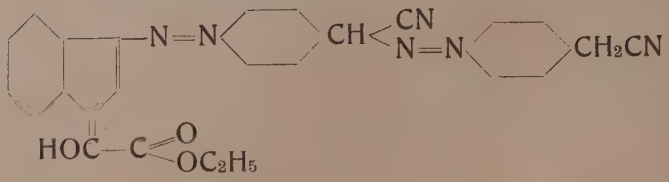
Eine Analyse des Körpers vom F. 133—134° lieferte einen Wert für obige Formel:

34,810 mg Substanz gaben 6,80 ccm N bei 20° und 715 mm.

Für $C_{16}H_{10}N_4$:

Berechnet: 21,41% N. Gefunden: 21,71% N.

Kuppelungsprodukt mit Indenoxalester.



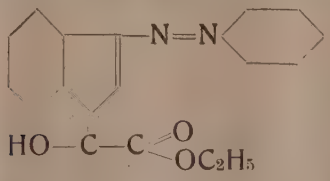
3,8 g rotes Diazoniumchlorid werden in 25 ccm 100prozentiger Ameisensäure gelöst, filtriert und mit 150 ccm Alkohol versetzt, dazu gießt man eine Lösung von 2,6 g Indenoxalester[1]) in 20 ccm Alkohol. Das Kuppelungsprodukt fällt als feiner, dunkelvioletter Schlamm aus (4 g); aus siedendem Methyläthylketon durch Abkühlung der Lösung auf —80° wird ein dunkelviolettes, kleinkristallinisches Pulver erhalten. Der Farbstoff schmilzt bei 248—250° unter gleichzeitiger Zersetzung. In den meisten Lösungsmitteln ist er sehr schwer löslich, von Aceton und Methyläthylketon wird er mit violetter Farbe gelöst. Versetzt man diese Lösung mit Natronlauge, so bildet sich ein leicht lösliches blaues Natriumsalz, aus dessen wässeriger Lösung beim Ansäuern, schon durch Einleiten von Kohlensäure, der Farbstoff wieder gefällt wird.

0,1305 g Substanz gaben 0,3302 g CO_2 und 0,0554 g H_2O.

Für $C_{29}H_{22}O_3N_6$:

Berechnet: 69,29 % C und 4,42 % H.
Gefunden: 69,01 % C und 4,75 % H.

Phenylazoindenoxalsäureäthylester.



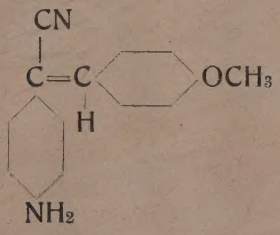
Gießt man in eine Lösung von 1,4 g Benzoldiazoniumchlorid in 50 ccm Alkohol, 2,6 g Indenoxalsäureäthylester

[1]) Dargestellt wurde der Indenoxalsäureäthylester nach der Vorschrift von Thiele B. 33, 3700.

ebenfalls in 50 ccm Alkohol, so tritt eine dunkle Rotfärbung ein und nach längerem Stehen setzen sich prächtige Kristalle mit violetten Oberflächenglanz an der Wand des Gefäßes ab. Die meisten organischen Solventien lösen den Körper mit dunkelroter Farbe auf. Er ist bei der Darstellung sofort analysenrein und zeigt den Schmelzpunkt 155—156°.

0,1859 g Substanz gaben 14,4 ccm N bei 15° und 748 mm.
0,1756 g „ „ 0,4571 g CO_2 und 0,0814 g H_2O.
Für $C_{19}H_{16}O_3N_2$:
Berechnet: 8,75% N, 71,22% C, 5,04% H, 14,99% O.
Gefunden: 8,93% N, 71,0% C, 5,19% H.

α-Anisal-p-Amidobenzylcyanid.



10 g α-Anisal-p-Nitrobenzylcyanid — dargestellt nach Remse[1]) aus p-Nitrobenzylcyanid und Anisaldehyd und etwas Na-Äthylat als Kondensationsmittel — werden in 150 ccm Eisessig eingetragen. Dazu gibt man 125 ccm einer Lösung von 450 g $SnCl_2 \cdot 2\,H_2O$ zu 1 Ltr. Eisessig, in welchen man 200 g trockenes Salzsäuregas eingeleitet hatte[2]). Man erwärme dann auf dem Wasserbad, bis Lösung eingetreten ist. Kurze Zeit darauf scheidet sich das Zinndoppelsalz der gebildeten Base ab, welches nach 12stündigem Stehen bei Zimmertemperatur abgesaugt wird = 20 g. Das Doppelsalz wird in ca. 150 ccm verdünntem (30%) Alkohol heiß gelöst und in ca. 250 ccm 30% Natronlauge eingerührt. Die abgeschiedene freie Base wird mit Äther ausgeschüttelt: Rohprodukt 8 g. Aus Alkohol und etwas Tierkohle umkristallisiert, bildet das

[1]) B. 23, 3135. [2]) Thiele und Dimroth, A. 305, 114.

Amin prachtvolle, stark lichtbrechende gelbe Nadeln (F. 147° bis 148°).

Die Base bildet charakteristische Salze mit Salzsäure und Schwefelsäure, die in weißen Blättchen kristallisieren. Das Sulfat ist in allen Lösungsmitteln außerordentlich schwer löslich. Durch Wasser werden die Salze hydrolytisch gespalten. Mit HNO_2 bilden sie leicht lösliche Diazoniumsalze. Die festen Diazoniumsalze lassen sich leicht darstellen.

2,8 g Chlorid (bezw. 2,9 g Sulfat + 2 ccm Schwefelsäure konz.) werden in 100 ccm Eisessig mit Äthylnitrit diazotiert. Wegen der Schwerlöslichkeit des Sulfates ist es in diesem Falle nötig, vorübergehend auf 20° zu erwärmen. Auf Zugabe von Äther fallen die Diazoniumsalze als rötliche Kristallpulver aus. Aus Methylalkohol und Äther umkristallisiert, erhält man feine gelbe Nadeln; das Diazoniumchlorid ist mehr orangefarben. Die Salze sind sehr beständig; das Sulfat zersetzt sich bei 123°, das Chlorid bei 133—134°. In Wasser sind die Diazoniumsalze leicht mit gelber Farbe löslich und zeigen ganz normale Diazoreaktionen.

Analysen.

1. α-Anisal-p-Amidobenzylcyanid.

0,1780 g Substanz gaben 17,25 ccm N bei 17° und 756 mm.
0,2120 g „ „ 0,5946 g CO_2 und 0,1099 g H_2O.
Für $C_{16}H_{14}ON_2$:
Berechnet: 11,20% N, 76,76% C, 5,64% H.
Gefunden: 11,34% N, 76,50% C, 5,80% H.

2. Salzsaures Salz. $R \cdot NH_2 \cdot HCl$.

0,1482 g Substanz gaben 0,0731 g AgCl (Pringsheim).
Für $C_{16}H_{15}ON_2Cl$:
Berechnet: 12,37% Cl. Gefunden: 12,20% Cl.

3. Schwefelsaures Salz. $(R \cdot NH_2)_2H_2SO_4$.

0,1510 g Substanz gaben 0,0615 g $BaSO_4$ (Carius).
Für $C_{32}H_{30}O_6N_4S$:
Berechnet: 5,36% S. Gefunden: 5,59% S.

4. Diazoniumchlorid.

0,1211 g Substanz gaben 0,0575 g AgCl (Carius).
Für $C_{16}H_{12}N_3OCl$:
Berechnet: 11,91 % Cl. Gefunden: 11,75 % Cl.

5. Diazoniumsulfat.

0,1316 g Substanz gaben 0,0845 g $BaSO_4$ (Carius).
Für $C_{16}H_{13}O_5N_3S$:
Berechnet: 8,93 % S. Gefunden: 8,82 % S.

Lebenslauf.

Geboren wurde ich, Johann Heinrich Wappes, am 24. Juni 1891 zu Aschaffenburg als Sohn des jetzigen Regierungsdirektors Dr. Lorenz Wappes. Meine Mittelschulbildung genoß ich an den humanistischen Gymnasien zu Landshut a. Isar und Speyer, welch letzteres ich im Sommer 1911 mit dem Zeugnis der Reife verließ. Zunächst bezog ich die Universität München und widmete mich am dortigen Staatslaboratorium dem Studium der Chemie. Zu Anfang des S.-S. 1914 bestand ich das Verbandsexamen.

Von Beginn des Krieges bis November 1914 war ich als freiwilliger Sanitäter im Feld. Alsdann begab ich mich nach Straßburg, wo ich Ostern 1915 das Doktorandum ablegte. Darauf begann ich meine Dissertation; gleichzeitig versah ich die Geschäfte des Vorlesungsassistenten am chemischen Institut der Universität. Vom 20. Dezember 1916 bis 1. April 1918 gehörte ich dem Heere an. Vom 18. März 1917 bis 1. April 1918 war ich als Sanitätssoldat und wissenschaftlicher Hilfsarbeiter an der bakteriologischen Station des Reservelazaretts Würzburg tätig. Nachdem ich einige Monate zur Beendigung meines Studiums nach Straßburg beurlaubt war, legte ich dort am 29. Juli 1918 die Promotionsprüfung mit dem Prädikat „summa cum laude" ab. Seit 1. September 1918 bin ich als Chemiker in der Badischen Anilin- und Sodafabrik zu Ludwigshafen angestellt.